

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/041912 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/54,
D06M 15/643

B-5030 Gembloux (BE). DELPLANQUE, Patrick,
Firmin, August [BE/BE]; Lange Meire 29, B-9270
Laarne (BE). JOHNSTON, James, Pyott [GB/BE]; St.
Gudaladreef 11, B-1785 Merchtem (BE). SOCKEL,
Karl-Heinz [DE/DE]; Elisenstrasse 13, 51373 Leverkusen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/050775

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Oktober 2003 (31.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 526.3 4. November 2002 (04.11.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/041912 A1

(54) Title: LINEAR POLYAMINO AND/OR POLYAMMONIUM POLYSILOXANE COPOLYMERS I

(54) Bezeichnung: LINEARE POLYAMINO- UND/ODER POLYAMMONIUM-POLYSILOXANCOPOLYMERE I

(57) Abstract: The invention relates to linear polyamino and/or polyammonium polysiloxane copolymers, especially hydrophilic polyquaternary polysiloxane copolymers, and the use thereof in cosmetic formulations, in detergents or for the surface treatment of substrates.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft lineare Polyamino- und/oder Polyammonium- Polysiloxancopolymere, insbesondere hydrophile polyquaternäre Polysiloxancopolymere und deren Verwendung in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

THIS PAGE BLANK (uspto)

LINEARE POLYAMINO- UND/ODER POLYAMMONIUM-
POLYSILOXANCOPOLYMERE I

10 / 533769

JC17 Rec'd PCT/PTO 04 MAY 2005

BESCHREIBUNG:

5

Die Erfundung betrifft lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, insbesondere hydrophile polyquaternäre Polysiloxancopolymere und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile Weichmacher.

10 Aminogruppen-enthaltende Polysiloxane sind als textile Weichmacher bekannt (EP 441530). Die Einführung von durch Ethylenoxid-/Propylenoxideinheiten modifizierten Aminostrukturen als Seitenketten bewirkt eine Verbesserung des Effekts (US 5,591,880, US 5,650,529). Die Alkylenoxideinheiten erlauben hierbei die gezielte Einstellung der hydrophilen-hydrophoben Balance.

15 Nachteilig ist vom synthetischen Standpunkt aus die in die Synthesestrategie eingeschlossene schwierige Veresterung von Aminoalkoholen mit siloxangebundenen Carbonsäuregruppen und bezüglich der weichmachenden Eigenschaften die generelle Kammstruktur der Produkte.

Zur Beseitigung dieser Nachteile ist vorgeschlagen worden, α,ω -epoxymodifizierte Siloxane mit α,ω -aminofunktionalisierten Alkylenoxiden umzusetzen, und diese Produkte als hydrophile Weichmacher einzusetzen (US 5,807,956, US 5,981,681).

Zur Verbesserung der Substantivität sind Versuche unternommen worden, quartäre Ammoniumgruppen in alkylenoxidmodifizierte Siloxane einzuführen.

25 Verzweigte alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats („Polysiloxanquats“ sind Polydiorganosiloxan-Polyalkylammonium-Verbindungen) sind aus α,ω -OH terminierten Polysiloxanen und Trialkoxysilanen durch Kondensation synthetisiert worden. Die quartäre Ammoniumstruktur wird über das Silan eingebracht, wobei das quartäre Stickstoffatom durch Alkylenoxideinheiten substituiert ist (US 5,602,224).

30 Streng kammartige alkylenoxidmodifizierte Polysiloxanquats sind ebenfalls beschrieben worden (US 5,098,979). Die Hydroxylgruppen von kammartig substituierten Polyethersiloxanen werden mit Epichlorhydrin in die

entsprechenden Chlorhydrinderivate überführt. Anschließend erfolgt eine Quaternierung mit tertiären Aminen. Aus diesem Grund heraus sind die Hydroxylgruppen kammartig substituierter Polyethersiloxane alternativ mit Chloressigsäure verestert worden. Durch die Carbonylaktivierung kann die 5 abschließende Quaternierung erleichtert vollzogen werden (US 5,153,294, US 5,166,297).

In US 6,242,554 werden α,ω -difunktionelle Siloxanderivate beschrieben, die jeweils über eine separate quartäre Ammonium- und Alkylenoxideinheit verfügen. Diese Materialien zeichnen sich durch eine verbesserte Kompatibilität 10 zu polaren Umgebungen aus.

Die Reaktion von α,ω -Diepoxiden mit tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren liefert α,ω -diquartäre Siloxane, welche zu Haarpflegezwecken eingesetzt werden können (DE-PS 37,19,086). Neben tetraalkylsubstituierten quartären Ammoniumstrukturen werden auch aromatische Imidazoliniumderivate 15 beansprucht.

Eine Verringerung der Auswaschbarkeit aus Haaren kann erzielt werden, wenn die α,ω -Diepoxide mit di-tertiären Aminen in Gegenwart von Säuren zu langkettigen polyquartären Polysiloxanen umgesetzt werden (EP 282720). Aromatische quartäre Ammoniumstrukturen werden nicht offenbart. Derartige 20 Derivate werden in US 6,240,929 behandelt. In einem ersten Schritt werden hierzu aus Imidazol und geeigneten difunktionellen Alkylierungssagenzen zwei Imidazoleinheiten aufweisende Diamine synthetisiert, welche nachfolgend in einer zur EP 282720 analogen Weise in polyquaternäre Polysiloxane überführt werden. Auf diese Weise hergestellte kationische Verbindungen sollen eine 25 weiter erhöhte Kompatibilität gegenüber den in kosmetischen Formulierungen vorhandenen anionischen Tensiden besitzen.

Allerdings bezieht sich die Auswaschbeständigkeit aus Haaren auf den kurzzeitigen Angriff von vornehmlich Wasser und sehr milden, die Haut nicht irritierenden Tensiden, während waschbeständige, hydrophile Weichmacher für 30 Textilien dem Angriff konzentrierter Tensidlösungen mit hohem Fett- und Schmutzlösevermögen zu widerstehen haben. Erschwerend kommt hinzu, daß moderne Waschmittel stark alkalische Komplexbildner, oxydativ wirkende

Bleichmittel und komplexe Enzymsysteme enthalten und die Fasern der Einwirkung oftmals über Stunden bei erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind.

Aus der WO 02/10259 sind polyquaternäre Polysiloxanverbindungen bekannt, in denen zusätzlich hydrophile Einheiten (EO-Einheiten) eingebaut sind sowie die

- 5 Anordnung und Sequenzfolge der Quateinheiten zu hydrophilen Einheiten derart verändert werden kann, dass in der Folge ein besserer hydrophiler Weichgriff ohne Verlust der Substantivität auf z.B. Textilien (Baumwolle, Polyester) erzielbar wird.

Weitere Ansätze zur Verbesserung der Kompatibilität mit anionischen

- 10 Tensidsystemen bzw. der Effizienz der Siloxanabscheidung auf Oberflächen zielen ab auf die Verwendung größerer Mengen kationischer Tenside (WO 00/71806 und WO 00/71807) oder die Nutzung kationischer Polysaccharidderivate (J.V.Gruber et. al., Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 19 (2000) 127 – 135) in Mischungen mit Polydimethylsiloxanen.

- 15 Hoch geladene, sehr hydrophile synthetische Polykationics sind ebenfalls in der Lage, die Kompatibilität mit anionischen Tensidsystemen zu verbessern (US 6,211,139) oder in Gegenwart von Lösungen anionischer Tenside mit Fasern zu assoziieren (WO 99/14300). In der letztgenannten Schrift werden u.a. Polyimidazoliniumderivate beschrieben.

- 20 Keiner der behandelten Vorschläge stellt eine befriedigende Lösung für das Problem dar, den durch Silicone möglichen weichen Griff und die ausgeprägte Hydrophilie nach Erstausrüstung eines Textilmaterials auch dann zu erhalten, wenn dieses dem Angriff aggressiver Detergenzienformulierungen im Verlauf wiederholter Waschprozesse bei gegebenenfalls erhöhter Temperatur ausgesetzt wird.

- 25 Ein grundsätzlich anderer Ansatz wird in DE-OS 32 36 466 beschrieben. Die Umsetzung von OH-terminierten Siloxanen mit quartären Ammoniumstrukturen enthaltenden Alkoxy silanen liefert reaktive Zwischenprodukte, die mit geeigneten Vernetzungssagenzien, wie Trialkoxy silanen, auf der Faseroberfläche zu waschbeständigen Schichten vernetzen sollen. Entscheidender Nachteil dieses Ansatzes ist, daß die über Stunden notwendige Stabilität eines wässrigen Ausrüstungsbades nicht garantiert werden kann und unvorhergesehene

Vernetzungsreaktionen im Bad bereits vor der Textilausrüstung auftreten können.

Aus der WO 02/10257 sind Polysiloxan-Verbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen bekannt, die aus Diaminen, Polydiorganosiloxangruppen-
5 enthaltenden Diepoxiden und Di(halogenalkyl)-esterpolyether-Verbindungen aufgebaut werden. Die Hydrophilie dieser Polysiloxan-Verbindungen ist jedoch nicht immer zufriedenstellend mithin verbesserungswürdig. Der Versuch die Hydrophilie durch eine Kettenverlängerung des Polyetheranteils zu erhöhen, geht jedoch einher mit einer Verringerung des Gewichtsanteils des
10 Polydimethylsiloxanblocks. Dies resultiert wiederum in einer Verringerung des Weichgriffs. Auch eine Erhöhung des Anteils der quaternären Ammoniumgruppen pro Formelgewicht der Wiederholungseinheit geht mit einer Verringerung des Weichgriffs einher.

Keine der zitierten Lösungen lehrt daher, wie eine weitere Erhöhung der
15 Hydrophilie und der Substantivität unter Beibehaltung des Weichgriffes erreicht werden kann, oder wie sich insbesondere diese Eigenschaften für bestimmte Anwendungen quasi maßschneidern lassen.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, lineare Polysiloxancopolymere, deren Herstellung und deren Verwendung als waschbeständige hydrophile
20 Weichmacher bereitzustellen, wobei die linearen Polysiloxancopolymere den Textilien nach entsprechender Applikation einen silicontypischen weichen Griff und eine ausgeprägte Hydrophilie verleihen und dieses Eigenschaftsbild auch nach Einwirkung von Detergenzienformulierungen während wiederholter Waschprozesse bei ggf. erhöhter Temperatur nicht verloren geht. Es ist eine
25 weitere Aufgabe der Erfindung, die Verwendung dieser linearen Polysiloxancopolymere als separate Weichmacher nach der Wäsche von Fasern und/oder Textilien bzw. als Weichmacher in der Wäsche mit auf nichtionogenen oder anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen bereitzustellen. Ferner sollen die lineare Polysiloxancopolymere
30 Textilverknitterungen verhindern bzw. rückgängig machen. Schließlich besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin ein lineares Polysiloxancopolymer bereitzustellen, dessen Eigenschaften hinsichtlich

Weichgriff, Substantivität, Hydrophilie oder dergleichen sich für eine jeweilige Anwendung in einfacher Weise, maßschneidern lässt.

Die vorliegende Erfindung stellt somit lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere mit der Wiederholungseinheit:

5



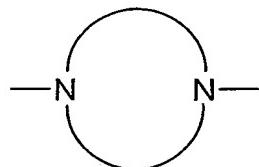
bereit, worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:



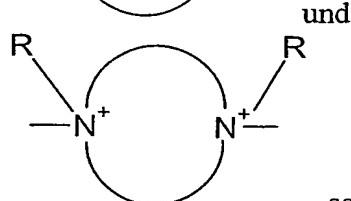
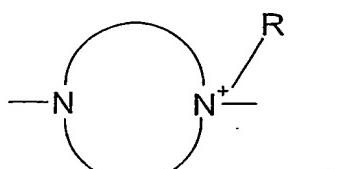
10



einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



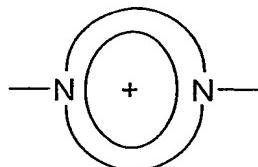
15



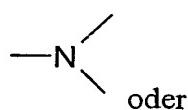
, sowie

20

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



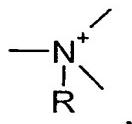
einem dreiwertigen Rest der Formel:



oder

einem dreiwertigen Rest der Formel:

5



worin R jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest darstellt,

10

wobei Q nicht an ein Carbonylkohlenstoffatom bindet,

V mindestens eine Gruppe V¹ und mindestens eine Gruppe V² darstellt,

15

worin

20

V² ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome des unten definierten Polysiloxanrestes Z² nicht mitgezählt werden), die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

-O-, -CONH-,

25

-CONR²-, worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann,

30

und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten, bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen -CONR²⁻ vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

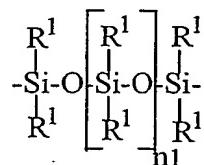
5

-C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und

der Rest V² gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

10

der Rest V² mindestens eine Gruppe -Z²⁻ der Formel



enthält, worin

20

R¹ gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C₁ bis C₂₂ Alkyl, Fluor(C₁-C₁₀)alkyl und C₆-C₁₀ Aryl, und

n₁ = 20 bis 1000 bedeutet,

25

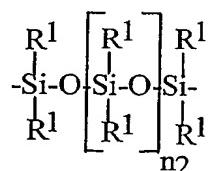
V¹ ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

30

-O-, -CONH-,

5 -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R² in den Gruppen V¹ und V² gleich oder verschieden sein können,

-C(O)-, -C(S)- und -Z¹- enthalten kann, worin -Z¹- eine Gruppe der Formel



10

ist, worin

R¹ wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R¹ in den Gruppen V¹ und V² gleich oder verschieden sein können, und
n₂ = 0 bis 19 bedeutet,

15

und der Rest V¹ gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

20 mit der Maßgabe, dass die dreiwertigen Reste Q und die dreiwertigen Reste V¹ oder V² ausschließlich der Absättigung untereinander innerhalb der linearen Hauptkette der Polysiloxan-Copolymere dienen,

und dass in dem Copolymer das molare Verhältnis

25 V²/V¹ < 1:3

ist,

und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind,

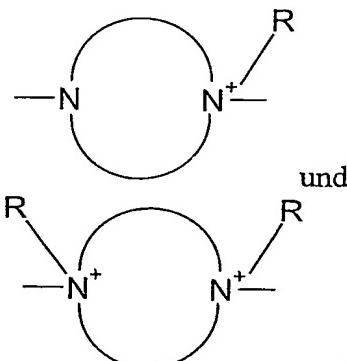
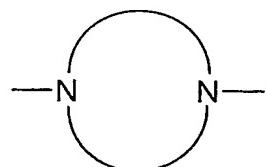
5 und deren Säureadditionssalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

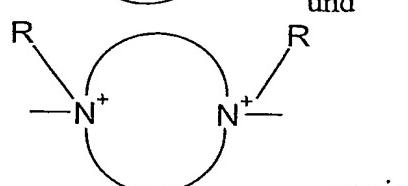
10 -NR-,

$-N^+R_2-$

15 einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



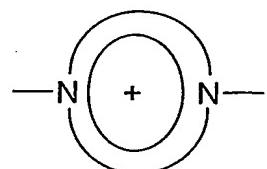
und



, sowie

20

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



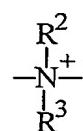
worin R wie oben definiert ist, und V¹ und V² sind zweiwertige Reste.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

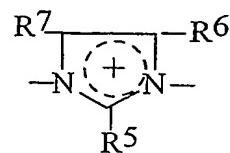
5 Einer Aminoeinheit der Formel:



10 einer Ammoniumeinheit der Formel:

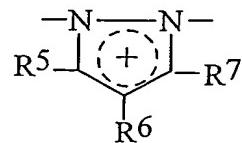


15 einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

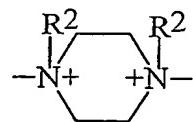


einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

20



einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur



25

und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind,

5

und deren Säureadditionssalze.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

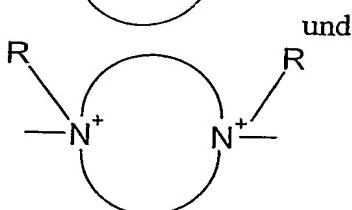
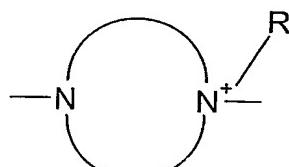
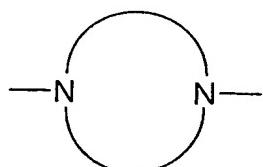
10

-NR-,

-N⁺R₂-

15

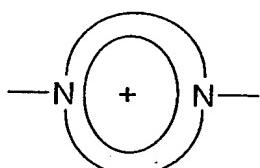
einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



, sowie

20

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



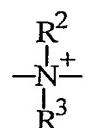
worin R wie oben definiert ist, und V¹ und V² sind zweiwertige Reste.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

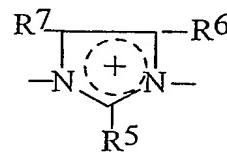
- 5 Einer Aminoeinheit der Formel:



- 10 einer Ammoniumeinheit der Formel:

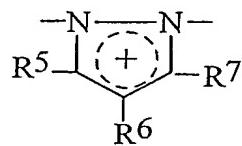


- 15 einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

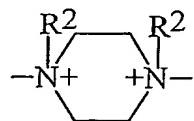


einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

20

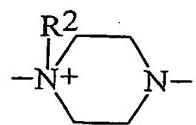


einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

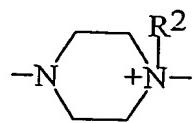


25

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

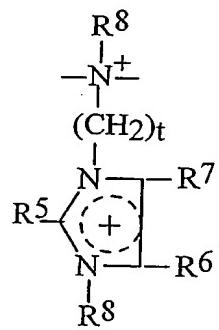


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



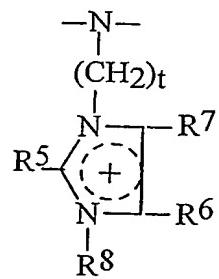
5

einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

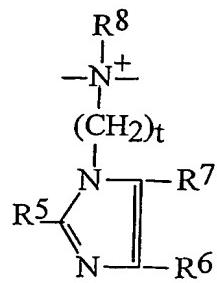


10

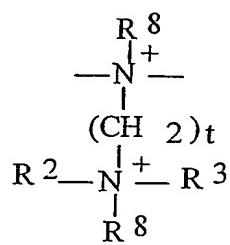
einer monoquaternierten Einheit der Struktur



15 einer monoquaternierten Einheit der Struktur

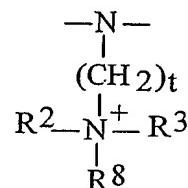


einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur



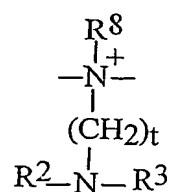
5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



10

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



15 worin

t von 2 bis 10 ist,

R² wie oben definiert ist, und die Bedeutung von R² von der Bedeutung der obigen Gruppe R² gleich oder verschieden sein kann,

R³ die Bedeutung von R² aufweist, wobei R² und R³ gleich oder verschieden sein können, oder

5 R² und R³ gemeinsam mit dem positiv geladenen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen kann,

10 R⁵, R⁶, R⁷ gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H, Halogen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe, Thiolgruppe, Carboxylgruppe, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Thioalkylgruppe, Cyanoalkylgruppe, Alkoxygruppe, Acylgruppe, Acetoxygruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, und Gruppen des Typs 15 –NHR^W, in denen R^W H, Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Acetylgruppe, Ureidogruppe bedeuten, und jeweils zwei der benachbarten Reste R⁵, R⁶ und R⁷ mit den sie an den Heterocyclus bindenden Kohlenstoffatomen aromatische Fünf- bis Siebenringe bilden können, und

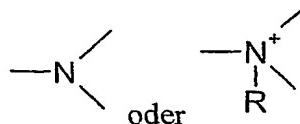
20 R⁸ die Bedeutung von R² aufweist, wobei R⁸ und R² gleich oder verschieden sein können.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung stellt V² eine Gruppe der Formel

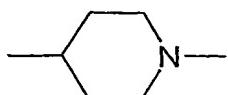
-V^{2*}-Z²-V^{2*}-

25 dar, worin Z² wie oben definiert ist und V^{2*} einen zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der Rest V^{2*} gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen 30 substituiert sein kann.

Im Falle, dass Q einen dreiwertigen Rest der Formeln



darstellt, dienen diese Reste nicht der Verzweigung der Polysiloxan-Copolymere sondern diese Reste sind ausschließlich mit dreiwertigen Resten V¹ oder V² verbunden, wobei cyclische Strukturen ausgebildet werden, die Bestandteil der linearen Hauptkette sind, wie z.B. ein
5 Strukturelement der Formel



Gleichfalls dienen die dreiwertigen Reste V¹ bzw. V² nicht der Verzweigung der linearen Polysiloxan-Copolymere.

- 10 In der vorstehend erwähnten Ausführungsform weist das erfindungsgemäße lineare Polysiloxancopolymer die folgenden Wiederholungseinheiten auf:

-[V^{2*}-Z²-V^{2*}-Q]- und -[V¹-Q]-.

- 15 Das molare Verhältnis der Wiederholungseinheiten -[V^{2*}-Z²-V^{2*}-Q]- zu -[V¹-Q]- entspricht somit dem Verhältnis V²/V¹ < 1 : 3.

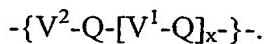
- Aufgrund dieser molaren Verhältnisse enthalten die erfindungsgemäßen linearen Polysiloxancopolymere zwingend Blöcke, die mehr als eine -[V¹-Q]-Einheit,
20 miteinander verknüpft enthalten.

- Wie weiter unten im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der lineare Polysiloxancopolymere der Erfindung noch ausführlich erläutert wird, können die blockartigen Sequenzen, die mehr als eine -[V¹-Q]-
25 Einheit miteinander verknüpft aufweisen, je nach Herstellweise regelmäßig mit den V²-Q-Einheiten oder unregelmäßig mit den V²-Q-Einheiten verbunden werden.

Dies meint folgendes:

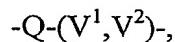
Bei der regelmäßigen Verbindung, bei der beispielsweise ein der Gruppe -Q-[V¹-Q]_x-entsprechendes Präpolymer mit V² entsprechenden Monomer-Einheiten im molaren Verhältnis 1:1 umgesetzt wird, lassen sich die linearen Polysiloxancopolymere wie folgt darstellen:

5



x kann dabei 2 bis 2000 sein und ist der Mittelwert. Die durch die Formel -{V²-Q-[V¹-Q]_x-} dargestellten linearen Polysiloxancopolymere sind dadurch gekennzeichnet, dass sie im wesentlichen keine miteinander verknüpften -V²-Q-Einheiten aufweisen, oder mit anderen Worten, sind zwei -V²-Q-Einheiten stets durch mindestens eine -V¹-Q-Einheit unterbrochen.

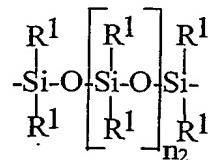
Bei der unregelmäßigen Verbindung, bei der beispielsweise Q-Einheiten entsprechende Monomere mit V¹ entsprechenden Monomer-Einheiten und V² entsprechenden Monomer-Einheiten im Verhältnis Q/(V¹ + V²), mit V²/V¹ < 1 : 3, von 1:1 umgesetzt wird, lassen sich die linearen Polysiloxancopolymere wie folgt darstellen:



20

worin das Verhältnis V²/V¹ < 1 : 3 ist. Dabei sind die Gruppen V¹ und V² statistisch über die Copolymerkette verteilt. Im Unterschied zu dem durch die regelmäßige Verbindung hergestellten linearen Polysiloxancopolymere kann dieses Copolymer auch benachbarte -Q-V²-Einheiten aufweisen.

25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Gruppe V¹ ausgewählt aus zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 400 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)-, -C(S)- und -Z¹- enthalten kann, worin -Z¹- eine Gruppe der Formel

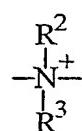


5 ist, worin

R^1 C₁ bis C₃ Alkyl, Fluor(C₃-C₆)alkyl oder C₆- Aryl ist, und n_2 wie oben definiert ist.

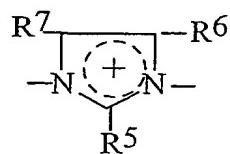
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Gruppe Q ausgewählt aus:

10



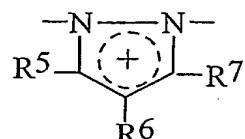
einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

15

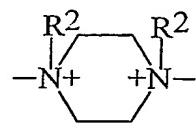


einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

20



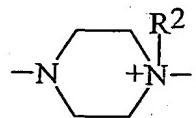
einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur



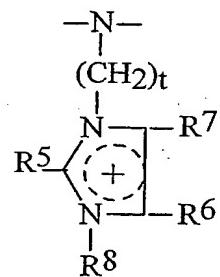
25 einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur



einer monoquaternierten Piperazineinheit der Struktur



5 einer monoquaternierten Einheit der Struktur



worin R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ wie oben definiert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
10 erfüllt das molare Verhältnis V²/V¹ die Beziehung

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,33, (= 3 < V^1/V^2 < 2000)$$

bevorzugter die Beziehung

15

$$0,005 < V^2/V^1 < 0,25, (= 4 < V^1/V^2 < 200)$$

noch bevorzugter die Beziehung

20

$$0,01 < V^2/V^1 < 0,2 (= 5 < V^1/V^2 < 100).$$

Bevorzugt sind:

$R^1 = C_1$ bis C_{18} Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, Perfluoralkylethylen, wie Trifluorpropyl und Phenyl,

$n_1 = 20$ bis 400 , besonders bevorzugt 20 bis 300 , speziell 20 bis 200 . In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist n_1 zwischen 20 und 50 oder zwischen 80 und 200 . Die Zahl n_1 ist die mittlere Polymerisationsgrad der Diorganosiloxo-Einheiten in der Gruppe Z^2 .

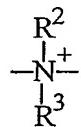
$n_2 = 0$ bis 15 , besonders bevorzugt 0 bis 10 , speziell 0 bis 5 , spezieller 0 . Die Zahl n_2 ist die mittlere Polymerisationsgrad aus M_n der Diorganosiloxo-Einheiten in der Gruppe Z^1 .

$V^{2*} =$ ein zweiwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter C_3 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest oder aromatischer C_8 bis C_{20} Kohlenwasserstoffrest, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppe substituiert sein kann, worin

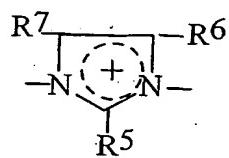
$R^2 =$ Wasserstoff, ein einwertiger geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter C_1 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest oder aromatischer C_6 bis C_{16} Kohlenwasserstoffrest ist, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus $-O-$, $-NH-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppe substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen $-NR^2$ vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

25

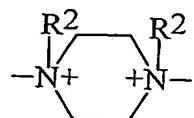
$Q =$



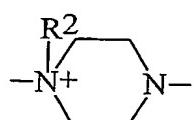
30 eine quaternierte Imidazoleinheit der Struktur



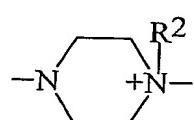
eine zweifach quaternierte Piperazineeinheit der Struktur



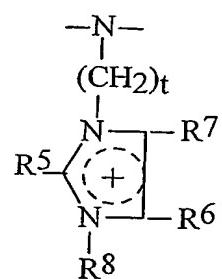
eine monoquaternierte Piperazineeinheit der Struktur



eine monoquaternierte Piperazineeinheit der Struktur



eine monoquaternierte Einheit der Struktur

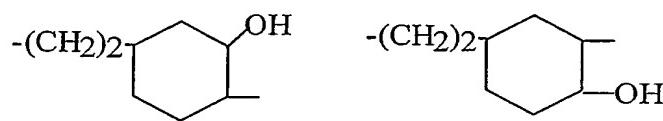
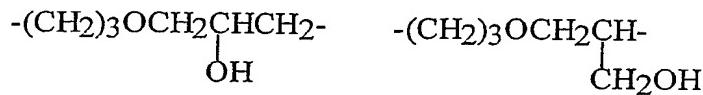


15 worin R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ wie oben definiert sind.

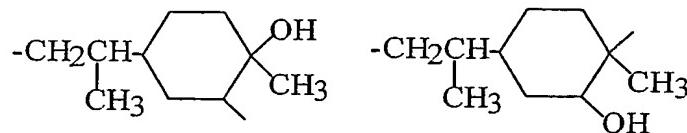
Besonders bevorzugt steht

V^{2*} für einen zweiwertigen geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus $-O-$, $-CONH-$, $-CONR^2-$, worin R^2 wie oben definiert ist, $-C(O)-$, $-C(S)-$ enthalten
 5 kann und mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein kann. Noch bevorzugter wird $-V^{2*}$ ausgewählt aus Gruppen der Formeln:

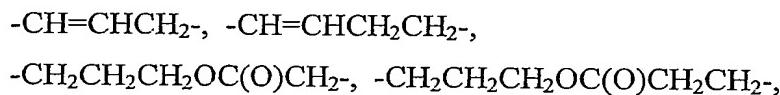
10



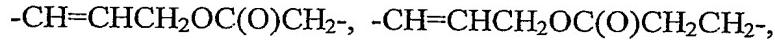
15

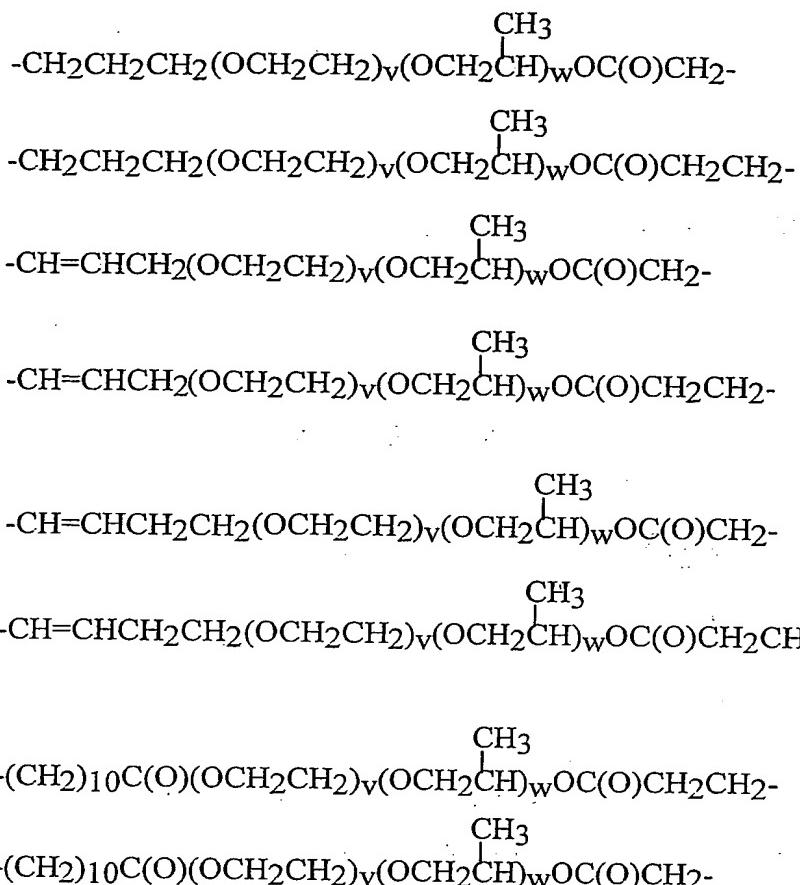


20

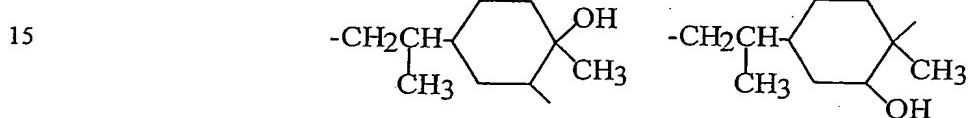
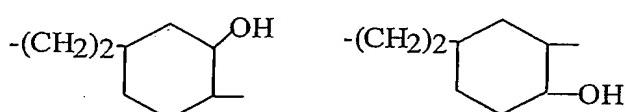
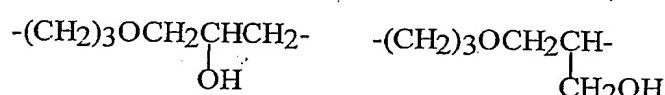


25





mit $v+w \geq 0$,



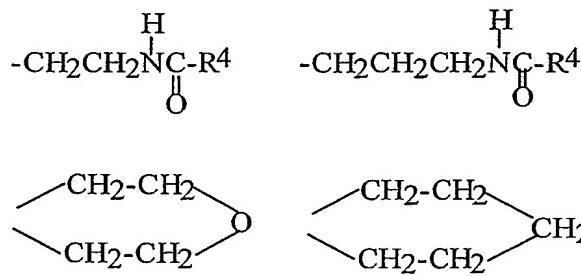
$-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$,

20 $-\text{CH=CHCH}_2-$, $-\text{CH=CHCH}_2\text{CH}_2-$,

-CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂- , - CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂- ,

R^2 steht bevorzugt für:

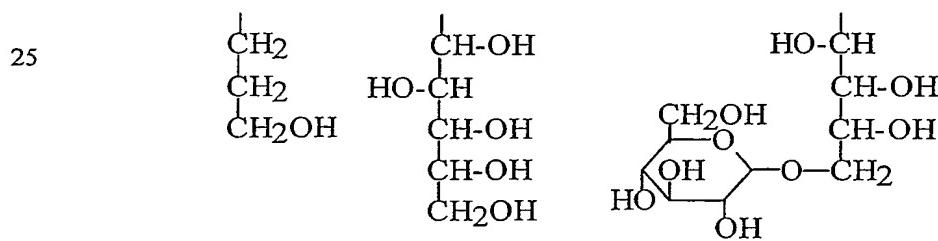
- 5 Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,
-CH₂CH₂OH,



mit

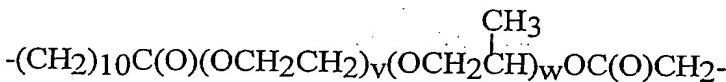
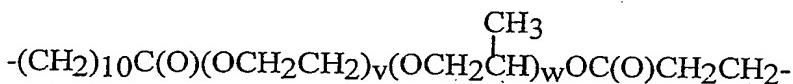
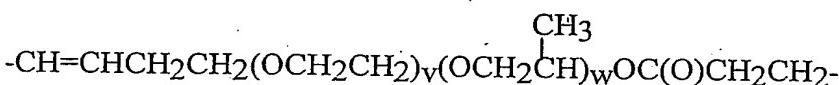
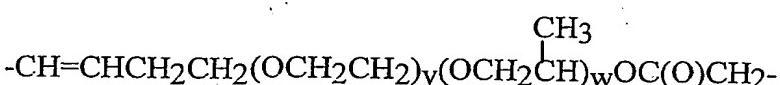
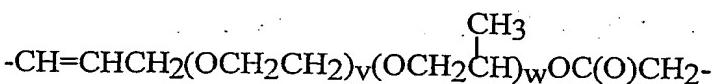
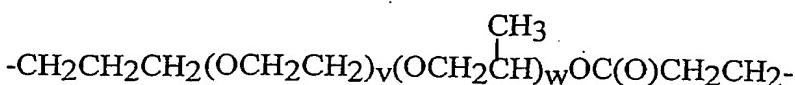
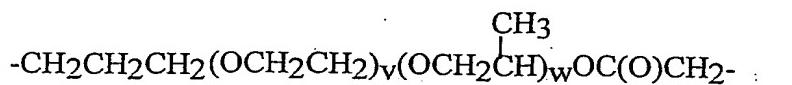
15

R⁴ = geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁ bis C₁₈ Kohlenwasserstoffrest, der durch eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, und -C(S)- enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert sein kann, speziell unsubstituierte C₅ bis C₁₇ Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C₃ bis C₁₇ Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, speziell Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können und ganz speziell



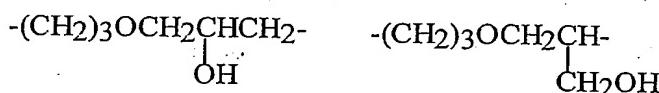
30 bedeuten.

Weiterhin steht R^2 bevorzugt für:

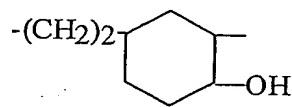
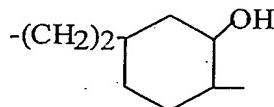


5

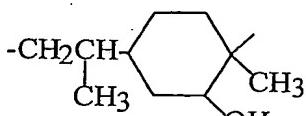
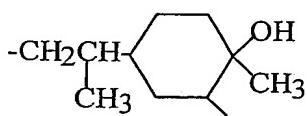
mit $v+w \geq 0$.



10



15



$-(CH_2)_3^-$, $-(CH_2)_4^-$, $-(CH_2)_5^-$, $-(CH_2)_6^-$,

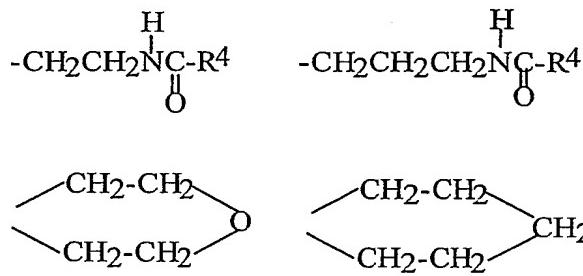
20 -CH=CHCH₂- , -CH=CHCH₂CH₂- ,

-CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂- , - CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂- ,

R² steht bevorzugt für:

- 5 Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,
 -CH₂CH₂OH,

10

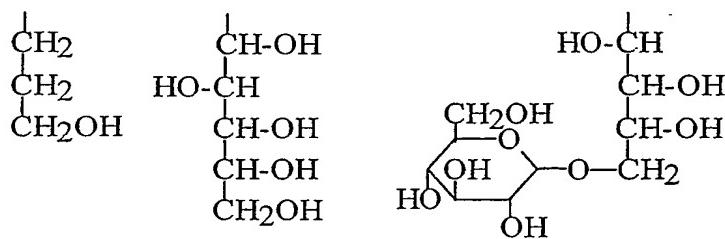


mit

15

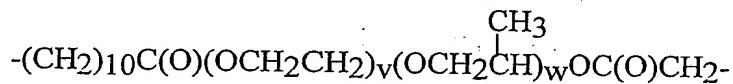
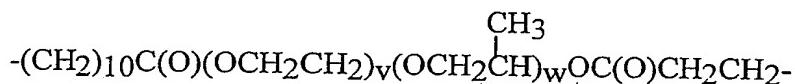
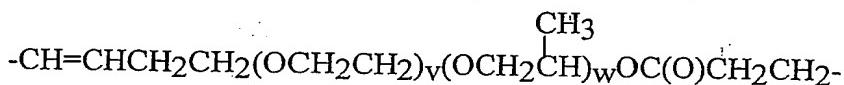
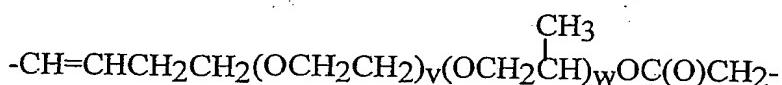
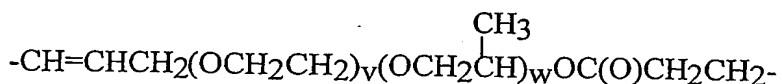
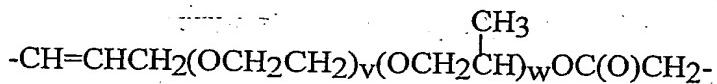
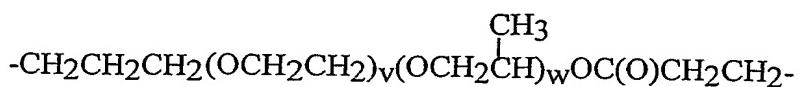
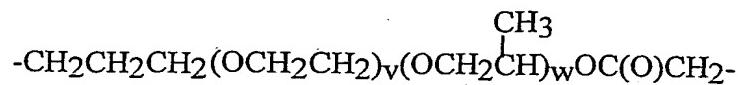
- R⁴ = geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁ bis C₁₈ Kohlenwasserstoffrest, der durch eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, und -C(S)- enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert sein kann, speziell unsubstituierte C₅ bis C₁₇ Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettäuren ableiten oder aber hydroxylierte C₃ bis C₁₇ Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, speziell Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können und ganz speziell

25

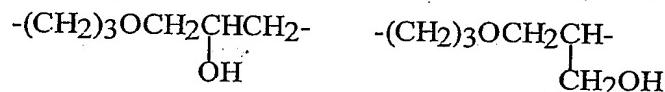


- 30 bedeuten.

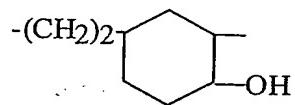
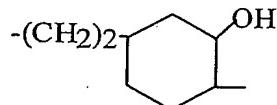
Weiterhin steht R² bevorzugt für:



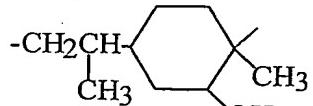
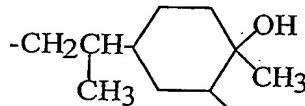
5

mit $v+w \geq 0$,

10



15

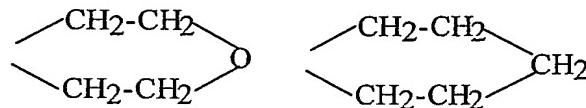
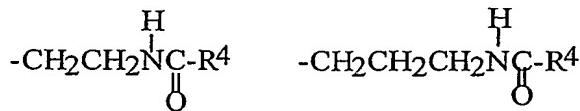
 $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}, \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}, \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}, \text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-},$ 20 $\text{-CH=CHCH}_2\text{-}, \text{ -CH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{-},$

-CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂-,.

R² steht bevorzugt für:

- 5 Wasserstoff, -CH₃, -CH₂CH₃, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃,
-CH₂CH₂OH,

10

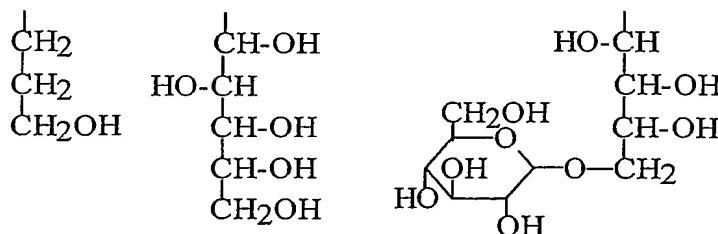


mit

15

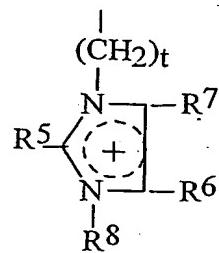
- R⁴ = geradkettiger, cyclischer oder verzweigter C₁ bis C₁₈ Kohlenwasserstoffrest, der durch eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)-, und -C(S)- enthalten kann und durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert sein kann, speziell unsubstituierte C₅ bis C₁₇ Kohlenwasserstoffreste, die sich von den entsprechenden Fettsäuren ableiten oder aber hydroxylierte C₃ bis C₁₇ Reste, die auf hydroxylierte Carbonsäuren, speziell Saccharidcarbonsäuren zurückgeführt werden können und ganz speziell

25

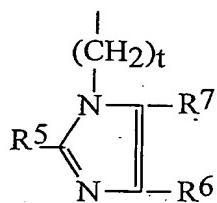


- 30 bedeuten.

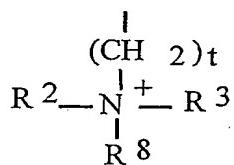
Weiterhin steht R² bevorzugt für:



, worin t, R⁵ bis R⁸ wie oben definiert sind,



, worin t, R⁵ bis R⁷ wie oben definiert sind,



5 , worin t, R², R³ und R⁸ wie oben definiert sind..

V¹ steht bevorzugt für

- -R⁹-, worin R⁹ einen zweiwertigen, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 10 zwei bis 25 Kohlenstoffatomen darstellt,
- -(CH₂)_uC(O)O-[(CH₂CH₂O)_q-(CH₂CH(CH₃)O)_r]-C(O)(CH₂)_u-
- -(CH₂)_uC(O)O-R⁹-O-C(O)(CH₂)_u-, worin R⁹ wie zuvor definiert ist,
- -(CH₂)_u-R¹⁰-(CH₂)_u-, worin R¹⁰ eine aromatische Gruppe ist,
- -[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂-,
- 15 ▪ -CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-
- -CH₂CH(OH)CH₂-,
- -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂-,

- $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ und
 - $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$
worin
 u von 1 bis 3 ist,
- 5 q und r von 0 bis 200, bevorzugt von 0 bis 100, bevorzugter von 0 bis 70 und
besonders bevorzugt 0 bis 40 ist, und
 $q + r > 0$ ist.

Bevorzugte Varianten von V^1 sind Strukturen der Formel

10

$-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_q-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_r-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
veresterte Alkylen-, Alkenylen, Alkinyleneinheiten, speziell der Strukturen

15

$-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{CH}_2]_o-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{CH}_2]_o-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-[\text{CH}_2]_o-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

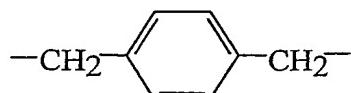
20

$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$,

Alkylen-, Alkenylen-, Alkinyleneinheiten, speziell der Strukturen

25

$-[\text{CH}_2]_o-$
mit $o = 2$ bis 6,
 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$,



30 Polyalkylenoxideinheiten, speziell der Strukturen

-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH₂-,
 -CH(CH₃)CH₂O[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(CH₃)-

mit

mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten, speziell der Strukturen

5 -CH₂CH(OH)CH₂- , -CH₂CH(OH)(CH₂)₂CH(OH)CH₂-,

-CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂-,

-CH₂CH(OH)CH₂O-[CH₂CH₂O]_q-[CH₂CH(CH₃)O]_r-CH₂CH(OH)CH₂-

mit

q = 0 bis 200,

10 r = 0 bis 200

Bevorzugt sind q = 1 bis 50, insbesondere 2 bis 50, speziell 1 bis 20, ganz speziell 1 bis 10, sowie 1 oder 2, r = 0 bis 100, insbesondere 0 bis 50, speziell 0 bis 20, ganz speziell 0 bis 10, sowie 0 oder 1 oder 2.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen linearen Polysiloxane, worin

a) mindestens eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit

20 mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Amin-Verbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird, dass die Bedingung V²/V¹ < 1:3 erfüllt wird,

b) mindestens zwei Mol einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-

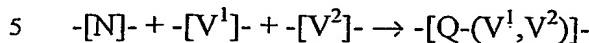
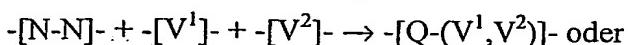
25 Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einem Mol einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (Monomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären

30 Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,

- c) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer 5 Diaminverbindung (aminoterminiertes Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Diamin-Verbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,
- d) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder 10 einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens 15 einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,
- wobei gegebenenfalls monofunktionelle, bevorzugt tertiäre Monoamine oder 20 geeignete, zur Kettenfortpflanzung nicht befähigte Monoamine und/oder monofunktionelle, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen als Kettenabbruchsmittel hinzugesetzt werden können, und die Stöchiometrie der Aminofunktionen und der zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten funktionellen Gruppen in der letzten Stufe der Umsetzung stets etwa 1:1 beträgt, 25 und wobei gegebenenfalls vorhandene Aminofunktionen protoniert, alkyliert oder quaterniert werden können.

Variante a), worin mindestens eine Diamin-Verbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären 30 Monoaminverbindung, mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen

Verbindungen so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 < 1 : 3$ erfüllt wird, lässt sich somit schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:



wobei $-[N-N]-$ ein cyclisches, der Definition von Q entsprechendes Diamin oder ein V^1 -enthaltendes Diamin $-[N-V^1-N]-$ oder ein V^2 -enthaltendes Diamin $-[N-V^2-N]-$, wie insbesondere $-[N-V^{2*}-Z^2-V^{2*}-N]-$ einschließen kann, wobei aus 10 den letzteren jeweils zwei Q-Einheiten und eine V^1 bzw. zwei V^2 -Einheiten hervorgehen, und $-[V^1]-$ und $-[V^2]-$ den Wiederholungseinheiten V^1 und V^2 entsprechende Monomere darstellen sollen, und $-[N]-$ ein primäres oder sekundäres zur Kettenfortpflanzung geeignetes Monoamin darstellt,

15 Aus den $-[N-N]-$ und/oder $-[N]-$ -Einheiten wird dabei mindestens eine höher-alkylierte Amin- oder eine quaternäre Ammonium-Einheit Q gebildet, wobei bei der Polymerisation gebildete sekundäre oder tertiäre Aminofunktionen gegebenenfalls nach der Polymerisation in einem separaten Schritt protoniert oder quaterniert werden können. Bevorzugt ist die Bildung quaternärer 20 Ammoniumeinheiten.

Bevorzugte Beispiele von $-[N-N]-$ sind wie unten noch ausführlicher beschrieben wird: Piperazin und Imidazol, bevorzugte Diamin-Einheiten $-[N-V^1-N]-$ schließen beispielsweise ein: Polymethylendiamine, wie Tetramethyl-Hexamethylendiamin, α,ω -diaminoterminierte Polyether, wie z.B. 25 Jeffamine, etc.

Bevorzugte Diamin-Einheiten $-[N-V^{2*}-Z^2-V^{2*}-N]-$ schließen beispielsweise Umsetzungprodukte von α,ω -Dihydrogenpolydialkylsiloxane mit Allylaminen ein.

Bevorzugte Beispiele von $-[N]-$ sind wie unten noch ausführlicher beschrieben 30 z.B. Dimethylamin.

Die Verwendung von Diaminen $-[N-N]-$ ist an sich bevorzugt.

Bevorzugte $-[V^1]$ -Monomere schließen beispielweise Epichlorhydrin, Bis-Chloralkylester, Bisepoxide oder Bisacrylate. Es können bevorzugt auch

Mischungen der genannten $-[V^1]$ -Monomere, wie z.B. Mischungen aus Epichlorhydrin, Bis-Chloralkylester oder Bisepoxiden umgesetzt werden.

Bevorzugte $-[V^2]$ -Monomere sind Monomere der Formel $-[V^{2*}-Z^2-V^{2*}]$, worin Z^2 wie oben definiert ist, und $-[V^{2*}]$ eine funktionalisierte der 5 Wiederholungseinheit V^{2*} entsprechende Gruppe darstellt. Bevorzugte $-[V^2]$ -Monomere zur Bildung der V^2 -Wiederholungseinheiten sind insbesondere α,ω -diepoxyterminierte Polydialkylsiloxane.

Variante b) lässt sich sowohl mit Diaminen, $-[N-N]$ -, als auch geeigneten 10 Monoaminen $-[N]$ - durchführen und lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante b1)

Schritt 1): $2-[N-N]- + -[V^2]-$ oder $-[V^1]- \rightarrow -[N-N-V^1-N-N]-$ oder 15 $-[N-N-V^2-N-N]-$

Schritt 2.1): $-[N-N-V^2-N-N]- + -[V^1]- + -[N-N]- \rightarrow,$

Schritt 2.2): $-[N-N-V^1-N-N]- + -[V^2]- + -[N-N]- \rightarrow,$

wobei die Stöchiometrie so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 < 1 : 3$ erfüllt ist.

20 Bezuglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[N-N]$ -, $-[V^1]$ - und $-[V^2]$ - gilt das für Schritt a) Gesagte.

Variante b2)

Schritt 1): $2-[N]- + -[V^2]-$ oder $-[V^1]- \rightarrow -[N-V^1-N]-$ oder $-[N-V^2-N]-$

25 Schritt 2.1): $-[N-V^2-N]- + -[V^1]- + -[N]- \rightarrow,$

Schritt 2.2): $-[N-V^1-N]- + -[V^2]- + -[N]- \rightarrow,$

wobei diese Variante wie oben erwähnt nur mit primären oder sekundären Monoaminen durchführbar ist und wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[N]$ -, $-[V^1]$ - und $-[V^2]$ - das für Schritt a) Gesagte gilt.

30

Variante c) lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante c1)

Schritt 1): $-[N-N]- + -[V^1]- \rightarrow -[N-N-(V^1-N-N)_x]-$

Schritt 2): $-[N-N-(V^1-N-N)_x]- + -[V^2]- \rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[N-N]-$,
 $-[V^1]-$ und $-[V^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

5

Variante c2)

Schritt 1): $-[N]- + -[V^1]- \rightarrow -[N-(V^1-N)_x]-$

Schritt 2): $-[N-(V^1-N)_x]- + -[V^2]- \rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[N]-$, $-[V^1]-$

10 und $-[V^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

Variante d) lässt sich schematisch beispielsweise wie folgt darstellen:

Variante d1)

15 Schritt 1): $-[V^1]- + -[N-N]- \rightarrow -[V^1-(N-N-V^1)_x]-$

Schritt 2): $-[V^1-(N-N-V^1)_x]- + -[V^2]- + -[N]-$ oder $-[N-N]- \rightarrow$

wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[N-N]-$,

$-[V^1]-$ und $-[V^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

20 Variante d2)

Schritt 1): $-[V^1]- + -[N]- \rightarrow -[V^1-(N-V^1)_x]-$

Schritt 2): $-[V^1-(N-V^1)_x]- + -[V^2]- + -[N]-$ oder $-[N-N]- \rightarrow$

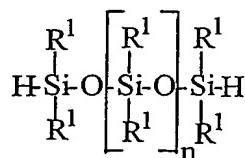
wobei bezüglich der bevorzugt verwendeten Monomer-Einheiten $-[N]-$, $-[V^1]-$

und $-[V^2]-$ das für Schritt a) Gesagte gilt.

25 Für alle oben schematisch dargestellten Varianten gilt, dass auch Mischungen von Monoaminen $-[N]-$ und Diaminen $-[N-N]-$ eingesetzt werden können.

Besonders bevorzugt werden die funktionellen Gruppen der difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe die besteht aus Epoxygruppen und Halogenalkylgruppen.

30 Als Ausgangspunkt für die Synthesen der erfindungsgemäßen linearen Polysiloxancopolymere sind α,ω Si-H funktionalisierte Siloxane der allgemeinen Struktur



5

bevorzugt, wobei R^1 die oben angegebenen Bedeutung hat und n je nach gewünschter Wiederholungseinheit V^1 oder V^2 , n_2 oder n_1 ist, die wie oben definiert sind. Sofern nicht kommerziell erhältlich, können diese Siloxane nach bekannten Verfahren, z.B. durch Äquilibrierung hergestellt werden (Silicone, 10 Chemie und Technologie, Vulkan-Verlag, Essen 1989, S. 82-84).

Die einleitende Einführung der Strukturelemente V^{2*} und Q kann z. B. auf zwei Wegen erfolgen.

Einerseits ist es möglich, zunächst tertiäre Aminofunktionen tragende ungesättigte Strukturen, beispielsweise N,N-Dimethylallylamin, durch 15 Hydrosilylierung direkt an das Siloxan in α,ω -Stellung zu binden. Dieser Prozeß ist allgemein bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 122-124).

Andererseits ist bevorzugt, durch Hydrosilylierung zunächst reaktive α,ω -funktionalisierte Zwischenprodukte zu erzeugen, welche nachfolgend in α,ω -diteriäre Aminostrukturen oder direkt in die erfundungsgemäßen quartären Ammoniumstrukturen umgewandelt werden können. Geeignete Ausgangsstoffe zur Erzeugung reaktiver Zwischenstufen sind beispielsweise halogenierte Alkene oder Alkine, speziell Allylchlorid, Allylbromid, Chlorpropin und Chlorbutin, ungesättigte Halogencarbonsäureester, speziell Chloressigsäureallylester, 25 Chloressigsäurepropargylester, 3-Chlorpropionsäureallylester und 3-Chlorpropionsäurepropargylester und epoxyfunktionelle Alkene, beispielsweise Vinylcyclohexenoxid und Allylglycidether. Die allgemeine Durchführung von Hydrosilylierungen mit Vertretern der genannten Stoffgruppen ist ebenfalls bekannt (B. Marciniec, Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, Pergamon Press, Oxford 1992, S. 116-121, 127-130, 134-137, 151-155).

In einem nachfolgenden Schritt können die reaktiven Zwischenstufen dann mit sekundäre Aminofunktionen tragenden Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Geeignete Vertreter sind N,N-Dialkylamine, beispielsweise

- Dimethylamin, Diethylamin, Dibutylamin, Diethanolamin und N-Methylglucamin, cyclische sekundäre Amine, beispielsweise Morphin und Piperidin, sekundäre Aminofunktionen tragende Aminoamide, beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Diethyltriamin oder Dipropyltriamin mit
- 5 Lactonen, wie γ -Butyrolacton, Gluconsäure- δ -lacton und Glucopyranosylarabonsäurelacton (DE-OS 4318536, Beispiele 11a, 12a, 13a), oder sekundär-tertiäre Diamine, wie beispielsweise N-Methylpiperazin. Es ist speziell bevorzugt, entsprechende Imidazol- oder Pyrazolderivate, speziell Imidazol und Pyrazol zur Einführung tertiärer Aminofunktionen zu nutzen.
- 10 Als Partner für die in einer Ausführungsform bevorzugt eingesetzten Epoxidderivate eignen sich besonders die genannten sekundär-tertiären Diamine, sowie auch Imidazol und Pyrazol. Auf diese Weise können die Alkylierungen regioselektiv und ohne zusätzlichen Aufwand an die Wasserstoffatome tragenden Stickstoffatome dirigiert werden.
- 15 Zur Absicherung einer quantitativen Umwandlung der reaktiven Gruppierungen in tertiäre Aminostrukturen werden die Amine in einem Verhältnis von $1 \leq \Sigma$ sekundäre Aminogruppen : reaktive Gruppen ≤ 10 , bevorzugt 1 bis 3, speziell 1 bis 2, ganz speziell 1 eingesetzt. Aminüberschüsse müssen ggf. entfernt werden.
- 20 Die Anbindung der vorstehend beschriebenen α,ω -ditertiären Aminosiloxane an V^1 entsprechende Monomer-Einheiten $-[V^1]-$ oder eine Präpolymereinheit $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ führt zur Ausbildung von höher alkylierten Amin- bzw. quarternären Ammoniumeinheiten und kann wiederum auf zwei vorteilhaften Wegen erfolgen.
- 25 Einerseits ist es bevorzugt, separat ein stark hydrophiles, polyquaternäres, difunktionelles Vorkondensat $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ zu erzeugen, welches zu einem geeigneten Zeitpunkt mit den α,ω -ditertiären Aminosiloxanen vereinigt wird und zum polyquaternären Siloxancopolymeren reagiert.
- Die Herstellung hoch geladener, difunktioneller Präpolymere unterschiedlicher Kettenlänge $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ ist beispielhaft in WO 99/14300 (Beispiele 1 bis 7, Tabelle 11) beschrieben. In Abhängigkeit vom molaren Verhältnis von V^1 und dem Q zugrunde liegenden Amin kann entweder ein durch Aminogruppen

terminiertes oder ein durch andere Reaktivgruppen (Epoxy- bzw. Halogenalkylgruppen) terminiertes Präpolymer erzeugt werden.

Für den Fall der Anbindung eines durch Aminogruppen terminierten Präpolymer $-[N-(V^1-N)_x]-$ an die Aminfunktion einer α,ω -ditertiären Aminosiloxanstruktur kann beispielsweise ein der Wiederholungseinheit V^1 entsprechendes, alkylierendes bzw. quaternierendes, difunktionelles Monomer $-[V^1]-$, ausgewählt beispielsweise aus Bisepoxiden, Epichlorhydin, Bishalogenalkyl-Verbindungen, verwendet werden. Es braucht dabei nicht erwähnt zu werden, das unterschiedliche Gruppen V^1 im Präpolymer und im Verbindungsglied zwischen Präpolymer und α,ω -ditertiärer Aminosiloxanstruktur resultieren können.

Für den Fall eines durch Reaktivgruppen terminierten Präpolymers, wie $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ kann eine direkte Anbindung an die Aminfunktion der α,ω -ditertiären Aminosiloxanstruktur ohne weiteren Linker erfolgen, da bei der Präpolymersynthese bereits ein Überschuß der V^1 erzeugenden Komponente eingesetzt wurde.

Alternativ zur separaten Herstellung eines Vorkondensates $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ kann der Aufbau hoch geladener Blöcke parallel zum Einbau in das Copolymer erfolgen. Dies bedeutet, daß das α,ω -ditertiäre Aminosiloxan mit den Starkkomponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$, d.h. beispielsweise $-[V^1]-$ und Mono oder Diamine der oben erwähnten Bedeutung $-[N]-$ und/oder $-[N-N]-$ gemeinsam vorgelegt und zur Reaktion gebracht wird.

Schließlich ist es möglich, das α,ω -ditertiäre Aminosiloxan mit langkettiger Siloxaneinheit Z^2 oder kurzkettiger Siloxaneinheit Z^1 bzw. das α,ω -difunktionelle Siloxan $-[V^{2*}-Z^2-V^{2*}]-$ oder $-[V^1]-$ in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ über einen Zeitraum schrittweise zu dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten dem α,ω -ditertiären Aminosiloxan bzw. α,ω -difunktionellen Siloxan schrittweise hinzuzufügen.

Eine vorgelagerte Bereitstellung von durch Aminogruppen terminierten Präpolymeren, wie z.B. $-[N-(V^1-N)_x]-$ eröffnet die Möglichkeit, direkt mit geeigneten reaktiven Zwischenstufen, beispielsweise Epoxyderivaten, die Copolymerenbildung auszuführen.

Es ist ebenfalls bevorzugt, die reaktiven Zwischenstufen und die Startkomponenten für den Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ gemeinsam vorzulegen und anschließend zur Reaktion zu bringen.

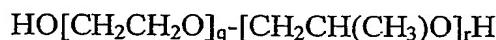
Schließlich ist möglich, die reaktiven Zwischenstufen in die vorgelegten Komponenten zum Aufbau von $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ über einen Zeitraum schrittweise zu dosieren oder aber umgekehrt diese Komponenten der reaktiven Zwischenstufe schrittweise hinzuzufügen.

Unabhängig von der Wahl eines der vorstehend beschriebenen Reaktionswege und der damit eng verbundenen Frage, ob Aminoeinheiten zunächst das Siloxan oder aber das Präpolymer terminieren, wird die Gesamtstöchiometrie so gewählt, dass die Summe der Aminofunktionen und der mit ihnen reaktionsfähigen Gruppen etwa 1:1 beträgt.

Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, von dieser bevorzugten Gesamtstöchiometrie abzuweichen. Es werden dann allerdings Produkte erhalten, die nicht mehr die anvisierte Länge des hoch geladenen, hydrophilen Blocks $-[V^1-(Q-V^1)_x]-$ aufweisen und zusätzlich einen Überschuß einer nicht abreagierten Startkomponenten hinterlassen.

Neben der vorstehend behandelten Gesamtstöchiometrie der Reaktion ist für das Eigenschaftsbild der Produkte die Wahl der die Wiederholungseinheit V^1 bildenden Komponente(n) von großer Bedeutung.

Geeignete difunktionelle, den Wiederholungseinheiten V^1 zugrunde liegenden Monomere $-[V^1]-$ sind z.B. die Halogencarbonsäureester der Polyalkylenoxididole. Bevorzugte Ausgangsmaterialien für deren Synthese sind niedermolekulare, oligomere und polymere Alkylenoxide der allgemeinen Zusammensetzung



wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, und es sich um statististische oder blockartige Einheiten handelt. Bevorzugte Vertreter hinsichtlich des Alkylenoxidblockes sind Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, die Oligoethylenglycole mit Molgewichten

von 200 bis 10000 g/mol, speziell 300 bis 800, sowie 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol und Dipropylenglycol.

Die Veresterung der Alkylenoxide erfolgt in an sich bekannter Weise (Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB

5 Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 402-408) durch Reaktion mit den C₂- bis C₄-Halogencarbonsäuren, deren Anhydriden oder Säurechloriden. Bevorzugt werden die Säurechloride der Chloressigsäure und 3-Chlorpropionsäure eingesetzt und die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

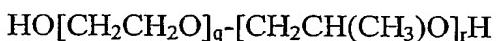
10 In analoger Weise können Alkandiole, Alkendiole und Alkindiole in die entsprechenden reaktiven Esterderivate überführt werden. Beispielhafte Alkohole sind 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-But(2-)enol und 1,4-But(2-)inol.

Die Einführung von Alkylen-, Alkenylen-, Alkinylen- und Aryleinheiten erfolgt vorzugsweise ausgehend von den entsprechenden Halogeniden, speziell

15 Chloriden und Bromiden. Beispielhafte Vertreter sind 1,6-Dichlorhexan, 1,4-Dichlorbut(2-)en, 1,4-Dichlorbut(2-)in und 1,4-Bis(chlormethyl)benzol.

Polyalkylenoxideinheiten können ebenfalls über die α,ω -Dihalogenverbindungen eingeführt werden. Diese sind aus den oligomeren und polymeren Alkylenoxiden der allgemeinen Zusammensetzung

20



wobei q und r die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen, beispielsweise durch Chlorierung der Hydroxylgruppen mit SOCl₂ zugänglich (Organikum,

25 Organisch-chemisches Grundpraktikum, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, S. 189-190).

Mono-, di- oder polyhydroxyfunktionelle Einheiten als Gruppe V¹ können ausgehend von Epoxidderivaten eingeführt werden.

Kommerzielle Beispiele sind 1-Chlor-2,3-Epoxypropan, der Glycerol-1,3-bis-

30 glycidylether und Diethylenglycoldiglycidylether und Neopentylglycol-diglycidylether.

Soweit nicht kommerziell verfügbar, können die gewünschten Diepoxide beispielsweise durch Reaktion der entsprechenden Diole mit 1-Chlor-2,3-Epoxypropan unter alkalischen Bedingungen synthetisiert werden.

Es liegt im Rahmen der Erfindung, in die Struktur von V¹ Siloxanketten Z¹ einzuführen. Hieraus ergibt sich u.a. die Möglichkeit, verschieden lange Siloxanketten für den Aufbau des Gesamt moleküls zu verwenden. Es ist eine bevorzugte Variante, in V¹ Siloxanketten Z¹ des Kettenlängenbereichs n₂ = 0 bis 19, bevorzugt 0 bis 15, besonders bevorzugt 0 bis 10, speziell 0 bis 5, spezieller 0, einzubauen. Geeignete Startmaterialien zum Einbau sind z.B. die entsprechenden α,ω-Diepoxide oder α,ω-Di(monohalogencarbonsäure)-esterstrukturen.

Bei der Umsetzung von Epoxiden mit primären oder sekundären Aminen ist darauf zu achten, daß für Alkylierungen von tertiären Aminogruppen ein mol H⁺ pro mol Epoxid/ tertiäres Amin zuzusetzen wird.

Die Wahl geeigneter Amine als Ausgangskomponenten für die Bildung von Q in der Wiederholungseinheit -[V¹-(Q-V¹)_x]- bestimmt ebenfalls in hohem Maße die Molekülstruktur. Die Verwendung ditertiärer Amine (entsprechend -[N-N]-), beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyltetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexamethylethylendiamin, N,N'-Dimethylpiperazin, führt zu Produkten, in denen jedes Stickstoffatom der Wiederholungseinheit quaterniert ist.

Die Verwendung von sekundär-tertiären Diaminen, beispielsweise N-Methylpiperazin, öffnet den Weg zu Wiederholungseinheiten -[V¹-(Q-V¹)_x]-, in denen tertiäre und quartäre Amin- bzw. Ammoniumstrukturen im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. Eine teilweise oder vollständige nachträgliche Quaternierung verbliebener tertiärer Aminostrukturen stellt eine bevorzugte Variante zur Einstellung einer gewünschten hohen Dichte der quartären Ammoniumgruppen dar. Die entsprechenden aromatischen Amine Imidazol bzw. Pyrazol führen zu Produkten mit einer delokalisierten Ladung.

Bei Einsatz von primär-tertiären Diaminen, beispielsweise N,N-Dimethylpropylendiamin und 1-(3-Aminopropyl)imidazol, speziell in Kombination mit Diepoxiden, können kammartige Strukturen aufgebaut werden, für die der Quaternierungsgrad während einer abschließenden Alkylierung

wählbar ist. Grundsätzlich können die Alkylierungen auch zu Quaternierungsgraden von durchschnittlich weniger als einer quartären Ammoniumgruppe pro Wiederholungseinheit -[V¹-(Q-V¹)_x]- eingestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, mindestens ein 5 Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu quaternieren.

Ausgehend von disekundären Aminen, beispielsweise Piperazin, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis(2-hydroxypropyl)hexamethylen-diamin, können grundsätzlich auch Wiederholungseinheiten -[V¹-(Q-V¹)_x]- mit einem durchschnittlichen Gehalt von weniger als einer quartären 10 Ammoniumgruppe synthetisiert werden. Die disekundären Amine liefern hierbei zunächst polytertiär aminomodifizierte Siloxancopolymere oder aber Präpolymere, die in einer abschließenden Reaktion teilweise oder vollständig zu -[V¹-(Q-V¹)_x]- quaterniert werden können. Es ist aber auch in dieser Variante bevorzugt, wenigstens ein Stickstoffatom pro Wiederholungseinheit zu 15 quaternieren.

Als geeignete Quaternierungsagentien kommen die allgemein bekannten Stoffgruppen wie Alkylhalogenide, Halogencarbonsäureester, Epoxidderivaten in Gegenwart von H⁺ und Dialkylsulfate, speziell Dimethylsulfat, in Betracht.

Die Herstellung nicht kommerziell verfügbarer disekundärer Amine erfolgt in 20 einer bevorzugten Ausführungsform ausgehend von den entsprechenden diprimären Aminen, beispielsweise Hexamethylendiamin durch Alkylierung mit Epoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Isopropylglycidether unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten primärer und sekundärer Amine.

25 Es war bereits dargelegt worden, daß im Rahmen der Erfindung die Möglichkeit besteht, Siloxanketten Z¹ in die Struktur von V¹ einzuführen. Als geeignete Startmaterialien wurden exemplarisch die reaktiven Zwischenstufen α,ω-Diepoxide und α,ω-Di(monohalogencarbonsäure)ester benannt.

Als die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen 30 neutralisierende Anionen A⁻ kommen bevorzugt die während der Quaternierung gebildeten Ionen, wie Halogenidionen, speziell Chlorid und Bromid, Alkylsulfate, speziell Methosulfat, Carboxylate, speziell Acetat, Propionat, Octanoat, Decanoat, Dodecanoat, Tetradecanoat, Hexadecanoat, Octadecanoat,

Oleat, Sulfonate, speziell Toluensulfonat in Betracht. Jedoch können durch Ionenaustausch auch andere Anionen eingeführt werden. Zu nennen sind beispielsweise organische Anionen, wie Polyethercarboxylate und Polyethersulfate.

5 Die Quaternierungsreaktionen werden bevorzugt in Wasser, polaren organischen Lösungsmitteln oder Mischungen beider genannter Komponenten ausgeführt. Geeignet sind z.B. Alkohole, speziell Methanol, Ethanol, i-Propanol und n-Butanol, Glycole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, die Methyl-, Ethyl- und Butylether der genannten Glycole, 1,2-Propylenglycol und 10 1,3-Propylenglycol, Ketone, wie Aceton und Methylethyketon, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat und 2-Ethyl-hexylacetat, Ether, wie Tetrahydrofuran und Nitroverbindungen, wie Nitromethan. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich wesentlich nach der Löslichkeit der Reaktionspartner, der angestrebten Reaktionstemperatur und einer gegebenenfalls vorhandenen, die Umsetzung 15 störenden Reaktivität.

Die Reaktionen werden im Bereich von 20°C bis 130°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C ausgeführt.

Um die Bildung von gelartigen, nicht vollständig löslichen, linearen Polyorganosiloxanpolymeren zu vermeiden, wird das Molgewicht zweckmäßig 20 nach oben begrenzt.

Eine Begrenzung des Molekulargewichtes wird durch die sich bei der Reaktion zwischen Epoxiden, und im Reaktionssystem gegebenenfalls vorhandenem Wasser bzw. Alkohol entstehende Endstoppung oder alternativ durch die zusätzliche Verwendung von tertiären Aminen, wie Trialkylaminen oder 25 monofunktionellen gegenüber Aminogruppen reaktive Verbindungen bewirkt.

D.h., die linearen Polyorganosiloxanpolymere können neben den naturgemäß aus der Umsetzung der monomeren Ausgangsmaterialien resultierenden terminalen Gruppen auch aus monofunktionellen Kettenabbruchsmitteln, wie Trialkylaminen etc. und z.B. daraus resultierende Ammonium-, Amino-, Ether- 30 oder Hydroxy-Endgruppen aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen linearen Polyorganosiloxanpolymere bzw. der nach dem Verfahren der Erfindung erhaltenen linearen Polyorganosiloxanpolymere in

kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

Die erfindungsgemäßen linearen Polyorganosiloxanpolymere, welche in sich die weichmachenden Eigenschaften von Siloxanstrukturen, und die Tendenz von

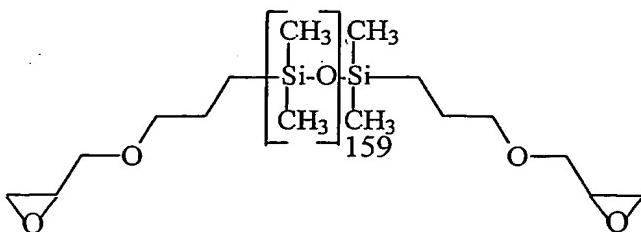
5 quartären Ammoniumgruppen zur Adsorption an negativ geladenen Festkörperoberflächen vereinen, können mit Erfolg eingesetzt werden in kosmetischen Formulierungen für die Haut- und Haarpflege, in Polituren für die Behandlung und Ausrüstung harter Oberflächen, in Formulierungen zum Trocknen von Automobilen und anderen harten Oberflächen nach maschinellen
10 Wäschern, zur Ausrüstung von Textilen, Textilfasern, Papier, Papierfasern, Papiervliese, einschließlich Faser-, Textil- und Papiervor- und endbehandlung, Ausrüstung von Papier für den Kosmetik- und Sanitärbereich, besonders permanente hydrophile Weichmacher, als separate Weichmacher nach dem Waschen von Textilien mit anionischen/nichtionogen

15 Detergenzienformulierungen, als Weichmacher in auf anionischen/nichtionogenen Tensiden beruhenden Formulierungen zur Textilwäsche, sowie als Bügelhilfe und als Mittel zur Verhinderung bzw. Rückgängigmachung von Textilverknitterungen. Die Erfindung betrifft weiterhin Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eines der erfindungsgemäßen
20 linearen Polyorganosiloxanpolymere zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff, wie kosmetische Zusammensetzungen, Waschmittelzusammensetzungen, Polituren, Shampoos, Bügelhilfen, Knitterfreiausrüstungen.

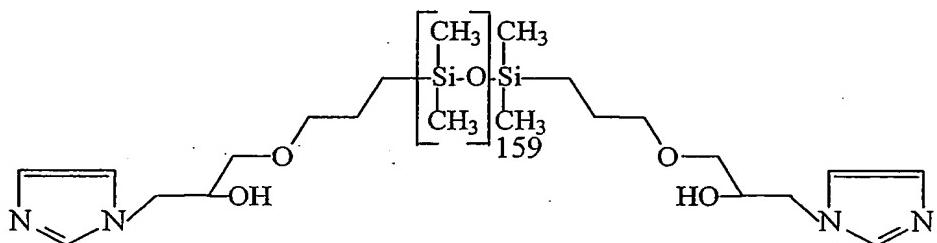
Die Verwendung der erfindungsgemäßen Polysiloxanderivate führt bei
25 Anwendung im Haarkosmetikbereich zu günstigen Effekten hinsichtlich Glanz, Fixierung (Halt), Körper, Volumen, Feuchtigkeitsregulierung, Farbretention, Schutz vor Umwelteinflüssen (UV, Salzwasser usw.), Wiederformbarkeit, antistatischen Eigenschaften, Färbbarkeit, Kämmbarkeit etc. D.h. die quartären Polysiloxanverbindungen können bevorzugt in den Kosmetik- und
30 Haarpflegerezepuren gemäss der WO 02-10257 eingesetzt werden.

BeispieleBeispiel 1

- 1a) 200g (0.0332 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der
5 durchschnittlichen Zusammensetzung



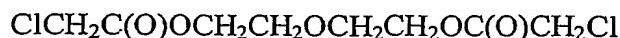
- 2.26g (0.0332 mol) Imidazol und 100ml 2-Propanol werden in einem mit
Stickstoff gespülten Kolben bei Raumtemperatur gemischt und unter Rührung
10 für 9.5 Stunden auf 82-84°C erhitzt. Anschließend werden bei 20hPa/70°C die
flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 196g einer gelben Flüssigkeit der
Struktur



- 15 gewonnen, für die im ¹H-NMR Spektrum die Signale von an Epoxidringen befindlichen Protonen bei 2.6ppm(1H), 2.8ppm(1H) und 3.15ppm(1H) nicht mehr aufgefunden werden können.

- 20 1b) 238g (2.24mol) Diethylenglycol werden unter Stickstoff bei Raumtemperatur vorgelegt. Unter intensiver Rührung werden innerhalb einer Stunde 558 g (4,93 mol) Chloressigsäurechlorid zugetropft. Während des Zutropfens steigt die Temperatur auf 82°C an und eine intensive HCl-Entwicklung setzt ein. Nach Beendigung des Zutropfens wird der Ansatz für 30 Minuten auf 130°C erhitzt.

Abschließend werden alle bis 130°C/20hPa siedenden Bestandteile abdestilliert.
Es werden 566 g eines hellgelben Öls der Zusammensetzung



5

erhalten.

Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des Esters beträgt 99,2 %.

¹³C-NMR:

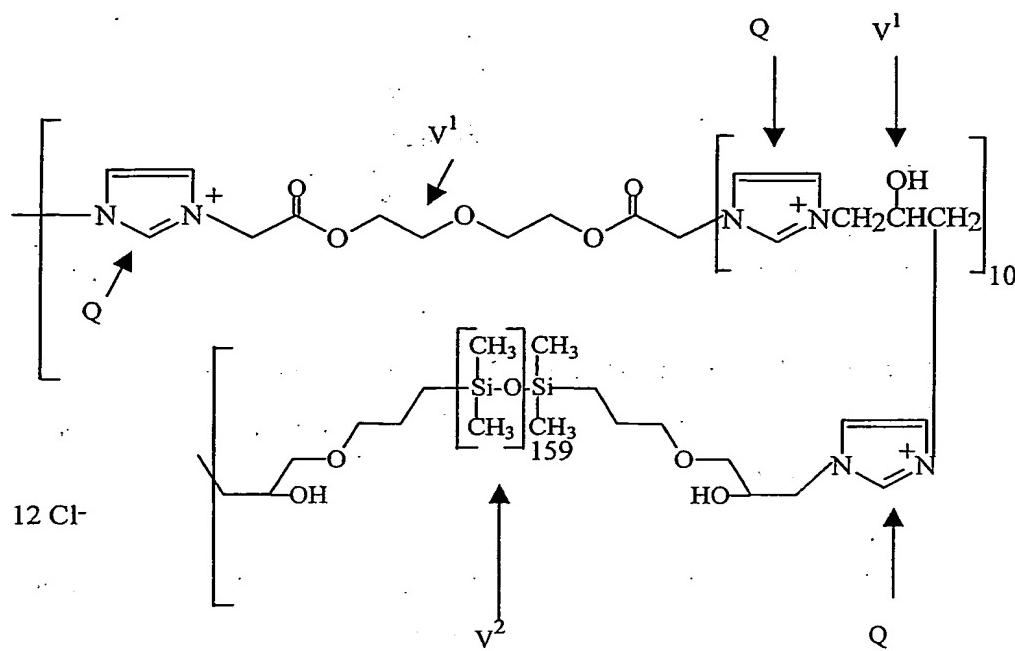
Substruktur	shift (ppm)
Cl <u>CH</u> ₂ -	40,7
ClCH ₂ - <u>C(O)</u> -	167,1
ClCH ₂ -C(O)-O <u>CH</u> ₂ -	65,2
ClCH ₂ -C(O)-OCH ₂ <u>CH</u> ₂ -	68,6

10

1c) 50g (0.0035mol) des imidazolmodifizierten Siloxans gemäß Beispiel 1a) werden in 60 ml 2-Propanol augenommen. Parallel dazu werden 2.38g (0.035mol) Imidazol, 3.24g (0.035mol) Epichlorhydrin und 0.91g (0.0035mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 1b) jeweils separat in 10 ml 2-

15 Propanol gelöst. Die vier klaren Lösungen werden vereinigt und die Mischung auf 84°C erhitzt. Die Gesamtreaktionszeit beträgt 14.5 Stunden, wobei beginnend nach 1 Stunde eine fortschreitende Trübung des Ansatzes beobachtet wird. Nach Abschluß der Reaktion werden durch Anlegen von Vakuum bis zu 20 hPa alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 46.3g einer weißen, 20 wachsartigen Masse mit einem Feststoffgehalt von 98.3% erhalten. Die folgende Formel zeigt die relative Zusammensetzung:

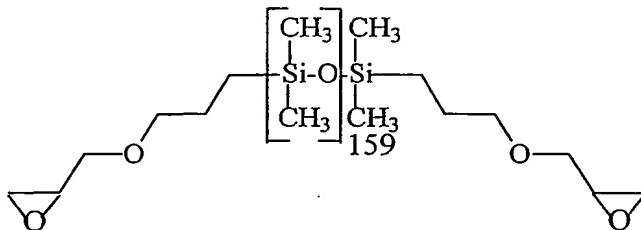
25



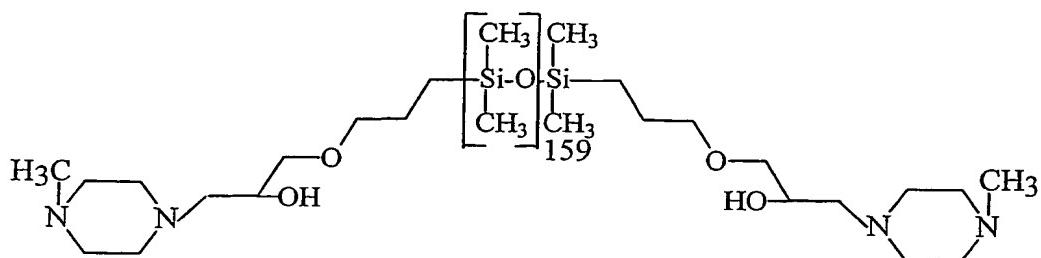
5 Beispielhaft sind die Wiederholungseinheiten V^1 , V^2 und Q in die obige
Formel eingezeichnet. Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel 1 : 11.

Beispiel 2

- 10 2a) 200g (0.0332 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der
durchschnittlichen Zusammensetzung



- 3.33g (0.0332 mol) N-Methylpiperazin und 100ml 2-Propanol werden in einem
mit Stickstoff gespülten Kolben bei Raumtemperatur gemischt und unter
15 Rührung für 9.5 Stunden auf 82-84°C erhitzt. Anschließend werden bei
20hPa/70°C die flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 199g einer gelben
Flüssigkeit der Struktur

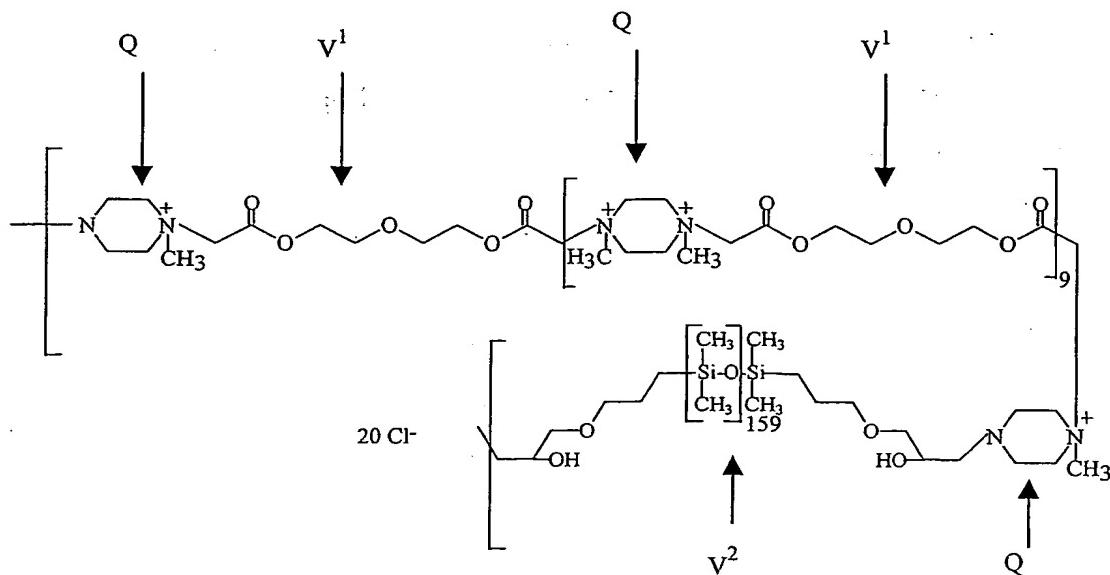


gewonnen, für die im ^1H -NMR Spektrum die Signale von an Epoxidringen befindlichen Protonen bei 2.6ppm(1H), 2.8ppm(1H) und 3.15ppm(1H) nicht mehr aufgefunden werden können.

- 2b) 50g (0.00396mol) des durch N-Methylpiperazin modifizierten Siloxans gemäß Beispiel 2a), 4.07g (0.0356mol) N,N'-Dimethylpiperazin und 10.26g (0.0396mol) des Chloressigsäureesters gemäß Beispiel 1b) werden mit 80ml 2-
10 Propanol gemischt und die trübe Lösung für 14.5 Stunden auf 84°C erhitzt. Nach 30 Minuten setzt eine fortschreitende Trübung des Ansatzes ein. Nach Abschluß der Reaktion kann N,N'-Dimethylpiperazin gaschromatographisch nur noch in Spuren aufgefunden werden. Durch Anlegen von Vakuum bis zu 20hPa werden die flüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 61g einer weißen, gummiartigen
15 Masse mit einem Feststoffgehalt von 93.2% erhalten. Die folgende Formel zeigt die quantitative Zusammensetzung:

20

25

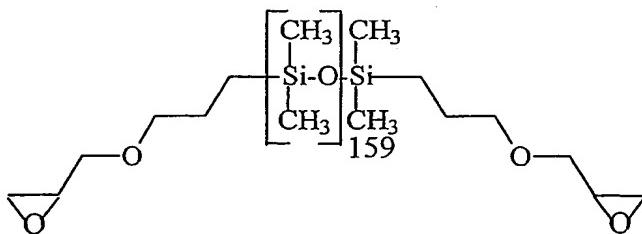


5

Beispielhaft sind die Wiederholungseinheiten V^1 , V^2 und Q in die obige Formel eingezeichnet. Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel 1 : 10.

Beispiel 3

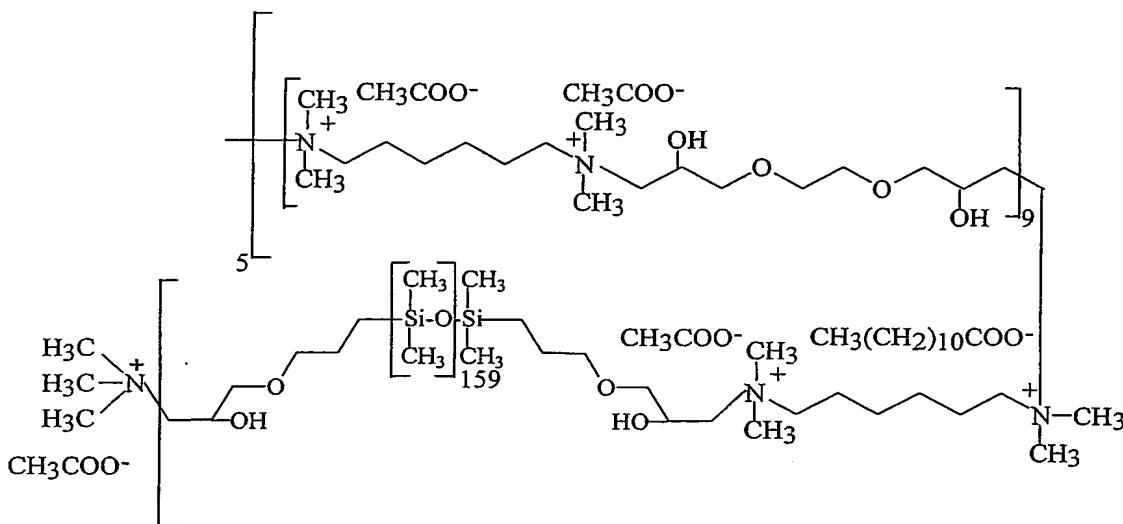
- 10 19.38g (0.225mol Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin und 12.14g (0.202mol) Essigsäure werden mit 30 ml deionisierten Wassers bei Raumtemperatur gemischt. Zu dieser Lösung werden innerhalb 15 Minuten 35.26g (0.202mol Epoxygruppen) einer 50%igen Lösung von Ethylenglycoldiglycidylether in Ethylenglycoldimethylether getropft. Die 15 Temperatur steigt auf 92°C an. Innerhalb einer Nachreaktionszeit von 20 Minuten entsteht eine gelartige Masse. Diese Gelmasse wird einer Mischung zugesetzt, die aus 150g (0.025mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der Struktur



- 20 0.75g (0.0125) Essigsäure, 2.5g (0.0125mol) Dodecansäure, 0.33g (0.0025mol; 45%ige wässrige Lösung) Trimethylamin und 50ml 2-Propanol besteht. Die

Reaktion erfolgt über 16 Stunden bei 90°C. Anschließend werden bei 20hPa/80°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Es werden 182g eines weißen, festen bis wachsartigen Materials erhalten. Die folgende Formel zeigt die quantitative Zusammensetzung:

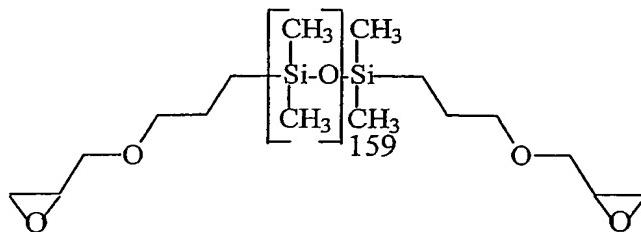
5



Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel ca. 0,058.

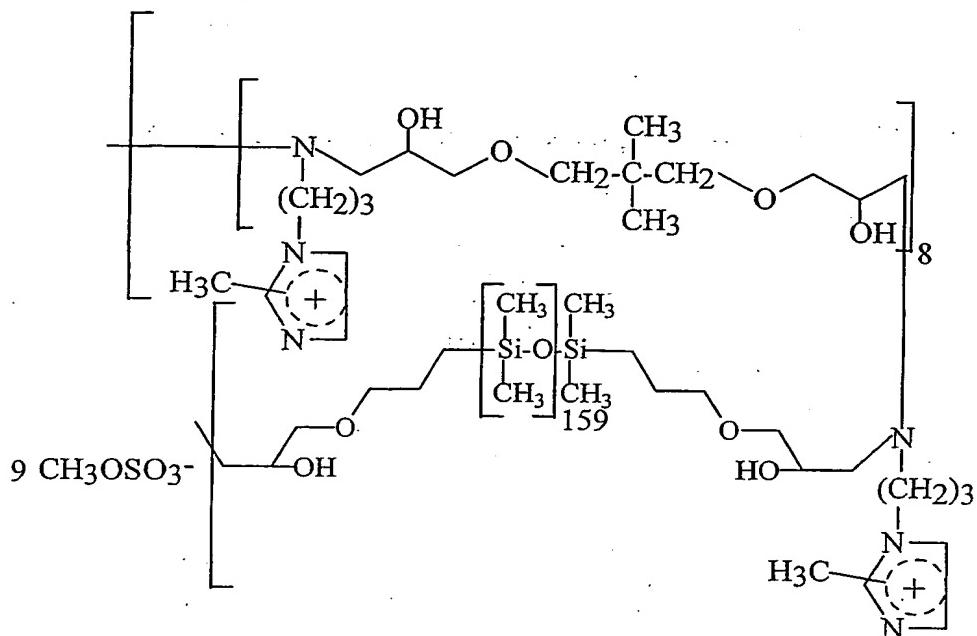
Beispiel 4

10 27.6g (0.255mol Epoxygruppen) Neopentyldiglycidylether und 54.8g (0.0316mol Epoxygruppen) eines Siloxans der Struktur



werden bei Raumtemperatur in 200 ml 2-Propanol gelöst. Zu dieser Lösung werden 17.8g (0.142mol primäre Aminogruppen) 1(3-Aminopropyl)imidazol 15 gegeben. Die Ringöffnungsreaktion erfolgt für 8 Stunden bei 80°C. Anschließend werden 17.9g (0.142mol) Dimethylsulfat zugesetzt und innerhalb 5 Stunden die Quaternierungsreaktion durchgeführt. Reste von Dimethylsulfat werden durch Zugabe von 10ml Wasser zersetzt. Nach Abziehen aller bis

20hPa/60°C siedenden Bestandteile werden 97.5g eines braunen, trüben Produktes erhalten. Die folgende Formel zeigt die quantitative Zusammensetzung:

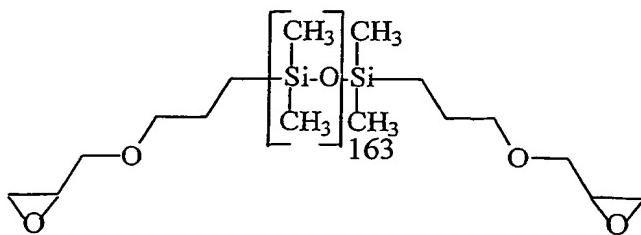


5

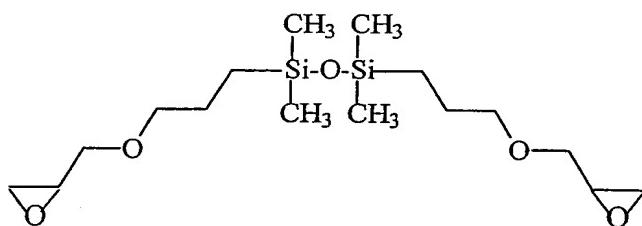
Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel ca. 0,12.

Beispiel 5

- 10 9.67g (0.112mol Aminogruppen) N,N,N',N'-Tetramethylhexandiamin, 0,17g (0.0013mol) einer 45%igen wässrigen Trimethylaminlösung, 11,35g (0.056 mol) Dodecansäure und 3.4g (0.056mol) Essigsäure werden mit 6 ml deionisierten Wassers und 124g 2-Propanol bei Raumtemperatur gemischt und auf 50°C erhitzt. In die klare Lösung werden 86.85g (0.0124 mol Epoxygruppen) eines
15 Epoxysiloxans der Struktur



und 18.28g (0.101 mol Epoxygruppen) eines Epoxysiloxans der Struktur

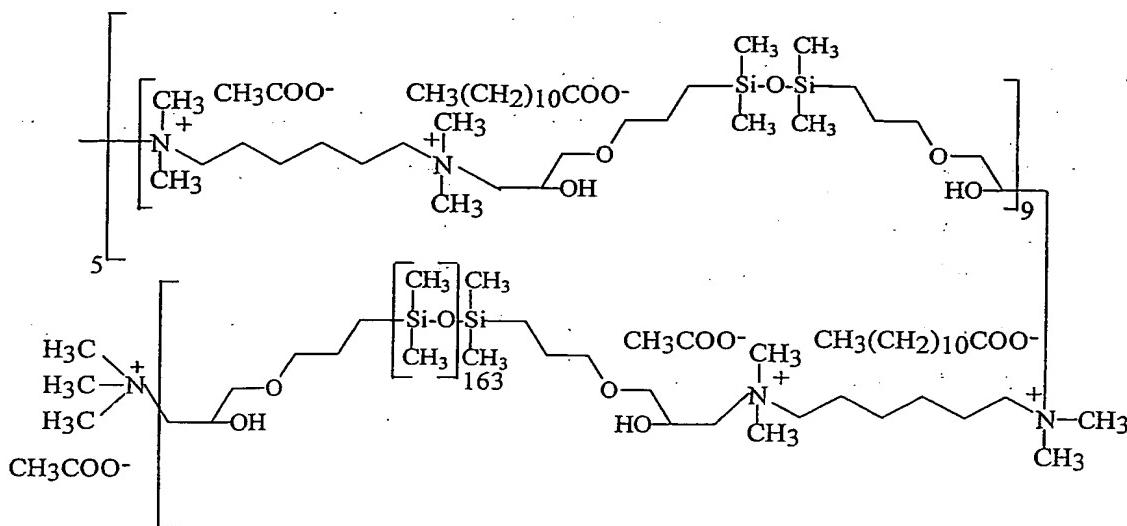


5

eingetropft. Der Reaktionsansatz wird auf 84°C erhitzt und diese Temperatur 14.5 Stunden aufrecht erhalten. Nach 15 Minuten wurde eine beginnende Eintrübung beobachtet. Nach Abschluß der Reaktion wird der Ansatz geteilt.

- 10 Aus der einen Hälfte des Ansatzes werden bei 20hPa/80°C alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Es werden 54g einer zäh-viskosen, fast weißen Masse erhalten. Aus der anderen Ansatzhälfte werden die flüchtigen Bestandteile bei 20hPa/25°C entfernt. Es werden 58g eines leicht gelblichen, viskosen Öls gewonnen. Die folgende Formel zeigt die quantitative Zusammensetzung:

15



Das Verhältnis V^2/V^1 ist bei diesem Beispiel ca. 0,058.

5 Beispiel 6

Zum Nachweis der weichmachenden Eigenschaften als interner Weichmacher während des Waschprozesses wurden gebleichte und an der Oberfläche nicht weiter ausgerüstete Baumwollstreifen einem Waschprozeß in Gegenwart von 10 Ariel Futur[®], bentonithaltigem Dash 2 in 1[®] (pulverförmig) sowie des in Beispiel 1 beschriebenen Siliconquats unterworfen. Es wurden folgende Randbedingungen eingehalten.

	Streifen 1	Streifen 2	Streifen 3
Streifengewicht (g)	13,10	12,72	13,26
Wassermenge (ml)	658	633	669
Detergenz	0,63g Ariel Futur [®]	0,66g Ariel Futur [®]	0,67g Dash 2 in 1 [®]
Quat.-Bsp. 1	0,2 g	-	-
Note Ø	1,2	2,9	1,9

15 Das Wasser wird auf 60°C erhitzt, die Detergenzien und im Falle des Baumwollstreifens 1 zusätzlich das Siliconquat gemäß Beispiel 1 gelöst. Anschließend werden die Baumwollstreifen in diesen Lösungen für 30 Minuten

gewaschen. Nachfolgend werden die Streifen in 5 x 600ml Wasser gespült und abschließend 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

12 Testpersonen haben die drei Baumwollstreifen auf die Weichheit des Griff

hin bewertet, wobei die Note 1 dem weichesten Streifen und die Note 3 dem als

5 am härtesten empfundenen Streifen zugeteilt wurde.

Im Ergebnis der Bewertung erhielt der Baumwollstreifen 1 die Durchschnittsnote

1,2. Der Baumwollstreifen 2 wurde durchschnittlich mit 2,9 und der

bentonitbehandelte Streifen 3 mit 1,9 bewertet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere mit der Wiederholungseinheit:

5

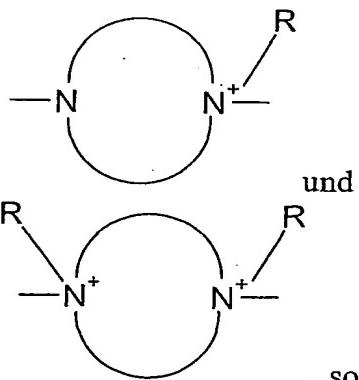
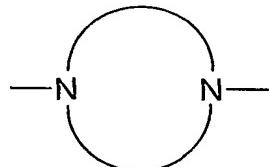


worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

10 -NR-,



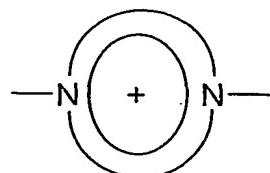
einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der
15 Formeln:



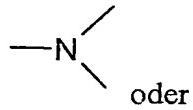
, sowie

20

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:

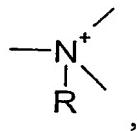


25 einem dreiwertigen Rest der Formel:



einem dreiwertigen Rest der Formel:

5



worin R jeweils Wasserstoff oder einen einwertigen organischen Rest darstellt,

10

wobei Q nicht an ein Carbonylkohlenstoffatom bindet,

V mindestens eine Gruppe V¹ und mindestens eine Gruppe V² darstellt,

worin

15

V² ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome des unten definierten Polysiloxanrestes Z² nicht mitgezählt werden), die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

-O-, -CONH-,

25

-CONR²-, worin R² Wasserstoff, einen einwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen darstellt, der eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus -O-, -NH-, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einer Hydroxylgruppe, einer gegebenenfalls substituierten;

30

bevorzugt ein oder mehrere Stickstoffatome enthaltenden heterocyclischen Gruppe, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Ammonium, Polyetherresten und Polyetheresterresten substituiert sein kann, wobei wenn mehrere Gruppen -CONR²- vorliegen, diese gleich oder verschieden sein können,

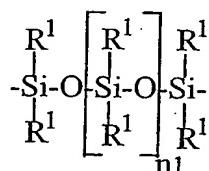
5

-C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und

10

der Rest V² gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann, und

der Rest V² mindestens eine Gruppe -Z²- der Formel



15

enthält, worin

20

R¹ gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus: C₁ bis C₂₂ Alkyl, Fluor(C₁-C₁₀)alkyl und C₆-C₁₀ Aryl, und n₁ = 20 bis 1000 bedeutet,

25

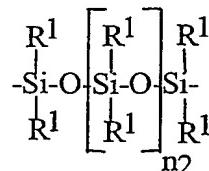
V¹ ausgewählt wird aus zweiwertigen oder dreiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

-O-, -CONH-,

30

-CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R² in den Gruppen V¹ und V² gleich oder verschieden sein können,

-C(O)-, -C(S)- und $-Z^1-$ enthalten kann, worin $-Z^1-$ eine Gruppe der Formel



5

ist, worin

R^1 wie oben definiert ist, wobei die Gruppen R^1 in den Gruppen V^1 und V^2 gleich oder verschieden sein können, und
 $n_2 = 0$ bis 19 bedeutet,

10

und der Rest V^1 gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen substituiert sein kann,

15

mit der Maßgabe, dass die dreiwertigen Reste Q und die dreiwertigen Reste V^1 oder V^2 ausschließlich der Absättigung untereinander innerhalb der linearen Hauptkette der Polysiloxan-Copolymere dienen,

und dass in dem Copolymer das molare Verhältnis

20

$$V^2/V^1 < 1:3$$

ist,

25

und worin die aus den Ammoniumgruppen resultierenden positiven Ladungen durch organische oder anorganische Säureanionen neutralisiert sind,

und deren Säureadditionssalze.

30

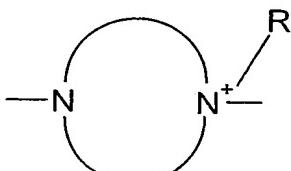
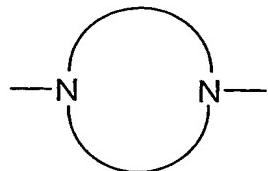
2. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach Anspruch 1, worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:

-NR-,

-N⁺R₂-

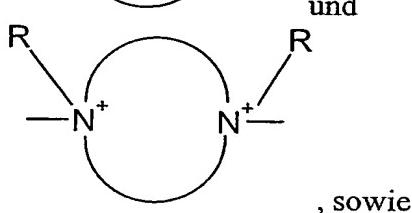
5

einem gesättigten oder ungesättigten diaminofunktionellen Heterocyclus der Formeln:



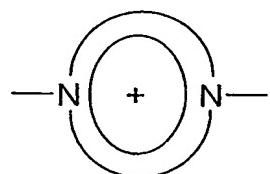
10

und



, sowie

einem aromatischen diaminofunktionellen Heterocyclus der Formel:



15

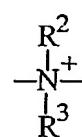
worin R wie oben definiert ist und V¹ und V² zweiseitige Reste sind.

3. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, worin Q aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus:
20 Einer Aminoeinheit der Formel:



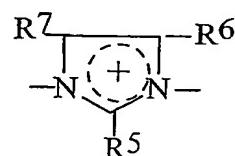
25

einer Ammoniumeinheit der Formel:



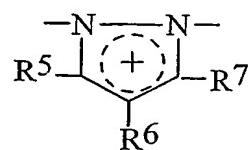
5

einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur

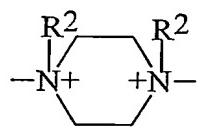


10

einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

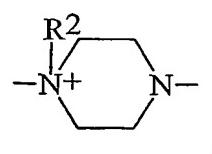


einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

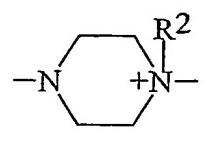


15

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

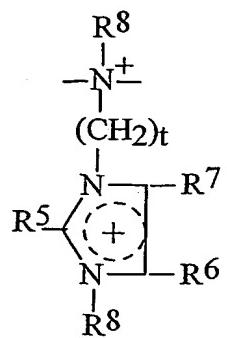


einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

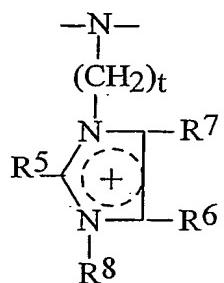


20

einer zweifach quaternierten Einheit der Struktur

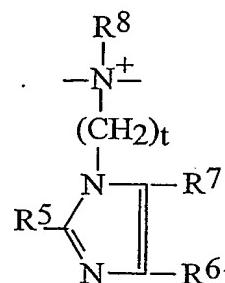


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



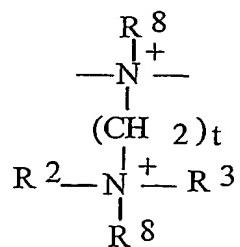
5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur

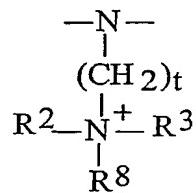


10

einer zweifach quaternierte Einheit der Struktur

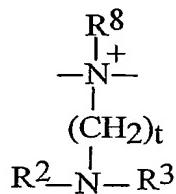


einer monoquaternierten Einheit der Struktur



5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



10

worin

t von 2 bis 10 ist,

15

R^2 wie oben definiert ist, und die Bedeutung von R^2 von der Bedeutung der obigen Gruppe R^2 gleich oder verschieden sein kann,

R^3 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^2 und R^3 gleich oder verschieden sein können, oder

20

R^2 und R^3 gemeinsam mit dem positiv geladenen Stickstoffatom einen fünf- bis siebengliedrigen Heterocyclus bilden, der gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome aufweisen kann,

25

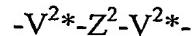
R^5 , R^6 , R^7 gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus: H, Halogen, Hydroxylgruppe, Nitrogruppe, Cyanogruppe, Thiolgruppe, Carboxylgruppe,

Alkylgruppe, Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Thioalkylgruppe, Cyanoalkylgruppe, Alkoxygruppe, Acylgruppe, Acyloxygruppe, Cycloalkylgruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, und Gruppen des Typs $-NHR^W$, in denen R^W H, Alkylgruppe, 5 Monohydroxyalkylgruppe, Polyhydroxyalkylgruppe, Acetylgruppe, Ureidogruppe bedeuten, und jeweils zwei der benachbarten Reste R^5 , R^6 und R^7 mit den sie an den Heterocyclus bindenden Kohlenstoffatomen aromatische Fünf- bis Siebenringe bilden können, und

10

R^8 die Bedeutung von R^2 aufweist, wobei R^8 und R^2 gleich oder verschieden sein können.

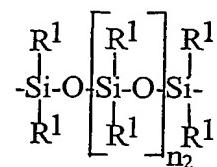
4. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach 15 einem der Ansprüche 1 bis 3, worin V^2 eine Gruppe der Formel



ist, worin Z^2 wie oben definiert ist und V^{2*} einen zweiwertigen geradkettigen, 20 cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen darstellt, der gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)- und -C(S)- enthalten kann, und der Rest V^{2*} gegebenenfalls durch eine oder mehrere Hydroxylgruppen 25 substituiert sein kann.

5. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Gruppe V^1 ausgewählt wird aus 30 zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 600 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus

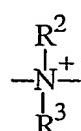
-O-, -CONH-, -CONR²-, worin R² wie oben definiert ist, -C(O)-, -C(S)- und $-Z^1-$ enthalten kann, worin $-Z^1-$ eine Gruppe der Formel



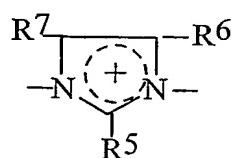
5 ist, worin

R^1 C₁ bis C₃ Alkyl, Fluor(C₃-C₆)alkyl oder C₆- Aryl ist, und n₂ wie oben definiert ist.

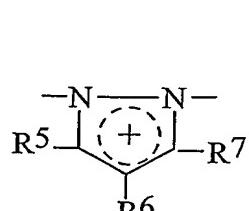
6. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach
10 einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Gruppe Q ausgewählt wird aus



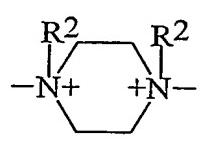
15 einer quaternierten Imidazoleinheit der Struktur



einer quaternierten Pyrazoleinheit der Struktur

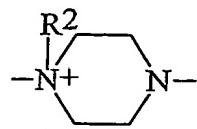


einer zweifach quaternierten Piperazineeinheit der Struktur

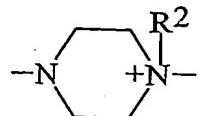


25

einer monoquaternierten Piperazineeinheit der Struktur

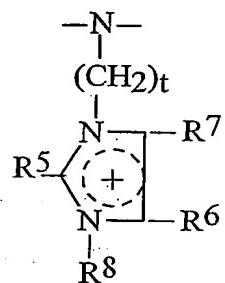


einer monoquaternierten Piperazineinheit der Struktur



5

einer monoquaternierten Einheit der Struktur



worin R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ wie oben definiert sind.

- 10 7. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das molare Verhältnis V²/V¹ die Beziehung

$$0,0005 < V^2/V^1 < 0,3$$

15

erfüllt.

- 20 8. Lineare Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das molare Verhältnis V²/V¹ die Beziehung

$$0,005 < V^2/V^1 < 0,2$$

erfüllt.

9. Verfahren zur Herstellung der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin
- 5 a) mindestens eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit mindestens zwei difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Amin-Verbindung befähigten organischen Verbindungen umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis der organischen Verbindungen so gewählt wird, dass die Bedingung $V^2/V^1 < 1 : 3$ erfüllt wird,
- 10 b) mindestens zwei Mol einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einem Mol einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (Monomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,
- 15 c) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindungen befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer Diaminverbindung (aminoterminiertes Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer difunktionellen zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Diamin-Verbindungen befähigten organischen Verbindung umgesetzt wird,
- 20 d) eine Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diamin-Verbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, mit einer difunktionellen, zur Reaktion mit den Aminofunktionen der Aminverbindung befähigten organischen Verbindung unter Bildung einer difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten
- 25

Verbindung (difunktionelles Oligomer) umgesetzt wird, die anschließend mit mindestens einer Aminverbindung, ausgewählt aus einer Diaminverbindung und/oder einer primären oder sekundären Monoaminverbindung, und mindestens einer weiteren zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindung umgesetzt wird,

wobei gegebenenfalls monofunktionelle, bevorzugt tertiäre Monoamine oder geeignete, zur Kettenfortpflanzung nicht befähigte Monoamine und/oder monofunktionelle, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen als Kettenabbruchsmittel hinzugesetzt werden können, und die Stöchiometrie der Aminofunktionen und der zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten funktionellen Gruppen in der letzten Stufe der Umsetzung stets etwa 1:1 beträgt,
und wobei gegebenenfalls vorhandene Aminofunktionen protoniert, alkyliert oder quaterniert werden können.

15 10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die funktionellen Gruppen der difunktionellen, zur Reaktion mit Aminofunktionen befähigten Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Epoxygruppen und Halogenalkylgruppen.

20 11. Verwendung der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, sowie der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, die nach Anspruch 9 oder 10 erhalten werden, in kosmetischen Formulierungen, in Waschmitteln oder zur Oberflächenbehandlung von Substraten.

25 12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Faserbehandlung bzw. Faserausrüstung.

13. Zusammensetzungen, enthaltend mindestens ein lineares Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymer nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 30 8 oder mindestens eines der linearen Polyamino- und/oder Polyammonium-Polysiloxancopolymere, die nach einem der Ansprüche 9 oder 10 erhalten werden, zusammen mit mindestens einem weiteren für die Zusammensetzung üblichen Inhaltsstoff.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, die eine Waschmittelzusammensetzung oder eine kosmetische Zusammensetzung ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/50775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/54 D06M15/643

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/10257 A (SOCKEL KARL HEINZ ; LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); MOELLER A) 7 February 2002 (2002-02-07) cited in the application claims; examples	1-8,11, 12
X	WO 02/10256 A (SOCKEL KARL HEINZ ; LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); FIRSTENBE) 7 February 2002 (2002-02-07) claims; example 3	1-8,11, 12
X	WO 02/10259 A (SOCKEL KARL HEINZ ; LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); FIRSTENBE) 7 February 2002 (2002-02-07) claims; example 1	1-8,11, 12
	----- ----- ----- ----- -----	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2004

Date of mailing of the international search report

29.01.04

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 03/50775

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 242 554 B1 (BUSCH STEPHAN ET AL) 5 June 2001 (2001-06-05) claims; examples -----	1-8,11, 12
X	US 4 891 166 A (KRAKENBERG MANFRED ET AL) 2 January 1990 (1990-01-02) columns 5-6, line 1 - columns 5-6, line 30; claims; example 1 -----	1-8,11, 12
A	US 6 240 929 B1 (RICHARD HERV EACUTE ET AL) 5 June 2001 (2001-06-05) examples -----	1-8,11, 12
X	US 5 153 294 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 6 October 1992 (1992-10-06) claims; examples -----	1-8,11, 12
X	US 5 098 979 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 24 March 1992 (1992-03-24) claims; examples -----	1-8,11, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/50775

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 9,10,13,14 because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 9,10,13,14

The subject matter of claim 9 and also that of claims 10, 13 and 14, which refer back to claim 9, does not provide a clear and comprehensible technical teaching. As a result, these claims are so unclear that it is not possible to carry out a search.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/50775

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0210257	A	07-02-2002		AU 9168701 A CA 2423285 A1 WO 0210257 A1 EP 1309649 A1 JP 2004505145 T US 2004048996 A1	13-02-2002 24-03-2003 07-02-2002 14-05-2003 19-02-2004 11-03-2004
WO 0210256	A	07-02-2002		AU 9168601 A WO 0210256 A1 EP 1309648 A1	13-02-2002 07-02-2002 14-05-2003
WO 0210259	A	07-02-2002		AU 8396301 A CA 2422903 A1 WO 0210259 A1 EP 1311590 A1	13-02-2002 19-03-2003 07-02-2002 21-05-2003
US 6242554	B1	05-06-2001		DE 19852621 A1 AU 1162400 A CA 2289816 A1 DE 59905052 D1 WO 0029663 A2 EP 1000959 A2 EP 1137840 A2	18-05-2000 05-06-2000 14-05-2000 22-05-2003 25-05-2000 17-05-2000 04-10-2001
US 4891166	A	02-01-1990		DE 3719086 C1 DE 3878740 D1 EP 0294642 A2 ES 2054733 T3	27-10-1988 08-04-1993 14-12-1988 16-08-1994
US 6240929	B1	05-06-2001		FR 2777010 A1 AU 2938699 A CA 2288998 A1 EP 0994910 A1 WO 9950338 A1 JP 3269637 B2 JP 2000513409 T	08-10-1999 18-10-1999 07-10-1999 26-04-2000 07-10-1999 25-03-2002 10-10-2000
US 5153294	A	06-10-1992		US 5098979 A US 5350858 A US 5444154 A US 5298656 A US 5166297 A US 5196499 A	24-03-1992 27-09-1994 22-08-1995 29-03-1994 24-11-1992 23-03-1993
US 5098979	A	24-03-1992		US 5350858 A US 5153294 A US 5166297 A US 5196499 A US 5298656 A	27-09-1994 06-10-1992 24-11-1992 23-03-1993 29-03-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

F EP 03/50775

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G77/54 D06M15/643

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G A61K D06M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 10257 A (SOCKEL KARL HEINZ ; LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); MOELLER A) 7. Februar 2002 (2002-02-07). in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ---	1-8, 11, 12
X	WO 02 10256 A (SOCKEL KARL HEINZ ; LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); FIRSTENBE) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche; Beispiel 3 ---	1-8, 11, 12
X	WO 02 10259 A (SOCKEL KARL HEINZ ; LANGE HORST (DE); WAGNER ROLAND (DE); FIRSTENBE) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-8, 11, 12
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22. Januar 2004

29/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

I EP 03/50775

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 242 554 B1 (BUSCH STEPHAN ET AL) 5. Juni 2001 (2001-06-05) Ansprüche; Beispiele ---	1-8,11, 12
X	US 4 891 166 A (KRAKENBERG MANFRED ET AL) 2. Januar 1990 (1990-01-02) Spalte 5-6, Zeile 1 -Spalte 5-6, Zeile 30; Ansprüche; Beispiel 1 ---	1-8,11, 12
A	US 6 240 929 B1 (RICHARD HERV EACUTE ET AL) 5. Juni 2001 (2001-06-05) Beispiele ---	1-8,11, 12
X	US 5 153 294 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 6. Oktober 1992 (1992-10-06) Ansprüche; Beispiele ---	1-8,11, 12
X	US 5 098 979 A (O'LENICK JR ANTHONY J) 24. März 1992 (1992-03-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-8,11, 12

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. _____ weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. Ansprüche Nr. 9, 10, 13, 14 weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210
3. Ansprüche Nr. _____ weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/ 210
Fortsetzung von Feld I.2	
Ansprüche Nr.: 9,10,13,14	
<p>Die Gegenstände des Anspruchs 9 und damit auch die darauf bezugnehmenden Gegenstände der Ansprüche 10,13,14 stellen keine eindeutige und nachvollziehbare technische Lehre dar und sind damit so unklar, dass für sie keine Recherche durchgeführt werden kann</p> <p>Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

F EP 03/50775

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0210257	A	07-02-2002	AU CA WO EP	9168701 A 2423285 A1 0210257 A1 1309649 A1	13-02-2002 24-03-2003 07-02-2002 14-05-2003
WO 0210256	A	07-02-2002	AU WO EP	9168601 A 0210256 A1 1309648 A1	13-02-2002 07-02-2002 14-05-2003
WO 0210259	A	07-02-2002	AU CA WO EP	8396301 A 2422903 A1 0210259 A1 1311590 A1	13-02-2002 19-03-2003 07-02-2002 21-05-2003
US 6242554	B1	05-06-2001	DE AU DE WO EP EP	19852621 A1 1162400 A 59905052 D1 0029663 A2 1000959 A2 1137840 A2	18-05-2000 05-06-2000 22-05-2003 25-05-2000 17-05-2000 04-10-2001
US 4891166	A	02-01-1990	DE DE EP ES	3719086 C1 3878740 D1 0294642 A2 2054733 T3	27-10-1988 08-04-1993 14-12-1988 16-08-1994
US 6240929	B1	05-06-2001	FR AU EP WO JP JP	2777010 A1 2938699 A 0994910 A1 9950338 A1 3269637 B2 2000513409 T	08-10-1999 18-10-1999 26-04-2000 07-10-1999 25-03-2002 10-10-2000
US 5153294	A	06-10-1992	US US US US US US	5098979 A 5350858 A 5444154 A 5298656 A 5166297 A 5196499 A	24-03-1992 27-09-1994 22-08-1995 29-03-1994 24-11-1992 23-03-1993
US 5098979	A	24-03-1992	US US US US US	5350858 A 5153294 A 5166297 A 5196499 A 5298656 A	27-09-1994 06-10-1992 24-11-1992 23-03-1993 29-03-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)